

PCT

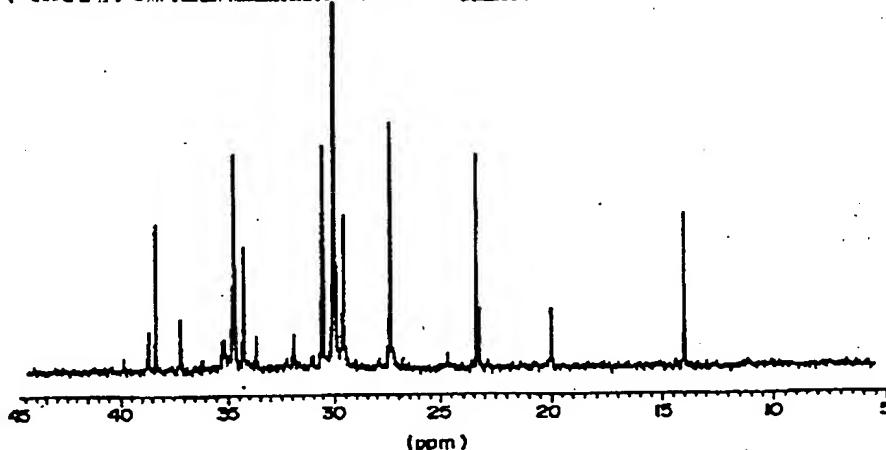
世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 110/02, 4/62, 8/04, C08L 23/06		(11) 国際公開番号 WO 94/18250	
A1		(43) 国際公開日 1994年8月18日 (18.08.94)	
(21) 国際出願番号 PCT/J94/00168		(81) 指定国 OA, KB, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) 国際出願日 1994年2月4日 (04. 02. 94)		添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ			
特願平5/18977	1993年2月5日 (05. 02. 93)	JP	
特願平5/32021	1993年2月22日 (22. 02. 93)	JP	
特願平5/194972	1993年8月5日 (05. 08. 93)	JP	
特願平5/229200	1993年9月14日 (14. 09. 93)	JP	
特願平5/264789	1993年10月22日 (22. 10. 93)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)		<p>10/088,995</p> <p>IDS</p> <p>Branched Polymers</p>	
(72) 発明者; および			
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)			
町田修司 (MACHIDA, Shuji) [JP/JP] 志願治雄 (SHIKUMA, Haruo) [JP/JP] 星野文見 (HOSHINO, Ayami) [JP/JP] 高倉 豊 (TAKAKURA, Yutaka) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Ohiba, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)			

(54) Title: POLYETHYLENE, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING POLYETHYLENE

(54) 発明の名称 ポリエチレン、それを含有する熱可塑性樹脂組成物及びポリエチレンの製造方法



(57) Abstract

Polymers derived from ethylene monomers, which do not contain quaternary carbon in the main chain and have an activation energy (E_a) of melt flow of 8-20 kcal/mol, and wherein (1) the Huggins constant (k) and the limiting viscosity $[\eta]$ satisfy the relationship of the formula: $k \geq 0.2 + 0.0743 \times [\eta]$, or (2) the molar ratio of the methyl groups to the methylene groups in the molecular chain, $[CH_3/CH_2]$, is 0.005 to 0.1 and satisfies the relationship of the formula: $T_m \geq 131 - 1340 [CH_3/CH_2]$, or (3) the M_w and the die swell ratio (DR) satisfy the relationship of the formula: $DR > 0.5 + 0.125 \times \log M_w$, or (4) a β -dispersion peak is present in a temperature range of 0 to -100 °C in the loss modulus measurement. These polyethylenes are different from ordinary HDPE, L-LDPE and LDPE, and are characterized in that they are excellent in processability and capable of the control of various properties, such as density, melting point and crystallinity, mainly by polyethylene itself.

(57). 要約

エチレンモノマーから誘導される重合体において、ポリマー主鎖に四級炭素を含まず、かつ熔融流動の活性化エネルギー（ E_a ）が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であるとともに、

(1) ハギンス定数（ k ）と極限粘度 $[\eta]$ とが、式

$$k \geq 0.2 + 0.0743 \times [\eta]$$

を満たす、又は (2) 分子鎖中のメチル基とメチレン基とのモル比

$[\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$ が $0.005 \sim 0.1$ であり、かつ式

$$T_m \geq 131 - 1340 [\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$$

を満たす、又は (3) M_w とダイスウェル比（ DR ）とが、式

$$DR > 0.5 + 0.125 \times \log M_w$$

を満たす、又は (4) 損失弾性率測定において、 $0 \sim -100^\circ\text{C}$ に β 分散ピークを有するポリエチレンが開示されている。

これらのポリエチレンは、通常の HDPE, L-LDPE, LDPE とは異なるものであって、加工特性に優れ、主にポリエチレン単体で密度、融点、結晶性などの物性をコントロールすることが可能であるなどの特徴を有している。

情報としての用途のみ

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁に PCT 加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニューージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	ML	マリ	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	TG	トゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	モザンビーク	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン			VN	ベトナム

明 細 書

ポリエチレン、それを含有する熱可塑性樹脂組成物
及びポリエチレンの製造方法

技術分野

本発明は新規なポリエチレン、それを含有する熱可塑性樹脂組成物及びポリエチレンの新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、エチレンモノマーのみから誘導され、熔融流動の活性化エネルギーの制御が可能であって、加工特性に優れ、良好なフィルム成形性やブロー成形性を有する上、主にポリエチレン単体で密度、融点、結晶性などの物性をコントロールすることが可能であるなどの特徴を有するポリエチレン、このものを含有する熱可塑性樹脂組成物、及び非ニュートン性が改良され、加工特性に優れるポリエチレンを効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

従来、ポリエチレンやエチレン- α -オレフィン共重合体は、分子量、分子量分布、共重合性（ランダム性、ブロック性、分岐度分布）、さらにはジエンなどの第3成分の添加により、分岐を導入するなど一次構造をコントロールすることがなされてきた。

ところで、エチレン系重合体の成形方法は多岐にわたり、代表的な成形方法としては、例えば射出成形、押出し成形、ブロー成形、インフレーション成形、圧縮成形、真空成形などが知られている。このような成形方法においては、加工特性を向上して加工コストを低下させるために、高速成形性の付与や成形加工の低エネルギー化の試みが長年にわたって行われてきており、それぞれの用途に合った最適な物性を付与し、最適な加工特性でもって成形することが重要な課題となっている。

また、近年、均一系メタロセン系触媒は、オレフィン間の共重合性に優れ、得られるポリマーの分子量分布が狭く、かつ従来のバナジウム系触媒と比較して極めて高い触媒活性を示すことが明らかにされた。したがって、このような特徴をいかして様々な用途分野への展開が期待されている。しかしながら、一方でメタロセン系触媒により得られたポリオレフィンには、その成形加工特性に問題が多く、ブロー成形やインフレーション成形の際には制限を免れないという欠点を有している。

従来知られている低密度ポリエチレン (LDPE) は、エチレンの高圧ラジカル重合によって得られ、長鎖分岐及び短鎖分岐の両方を有する構造のものである。該長鎖分岐はポリマーのラジカル生長末端とポリマーとの分子間水素移動反応によって生成することがいわれている。一方、短鎖分岐の生成する機構については種々の説明がなされている。例えば back-biting機構が提案されている〔「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.)」第 75 巻, 第 6110 ページ (1953 年)〕。これは、生長ラジカル末端で六員環中間体を經由し、水素移動によるブチル分岐の生成を合理的に説明したものである。また、高圧下で生成するエチレン 2 分子会合体と生長ラジカル末端の水素移動反応によりブチル分岐が、またエチレン 2 分子会合体中での水素移動反応によるブテン-1 の生成によりエチル分岐が導入されることが報告されている〔「マクロモレキュラー・ケミストリィ (Makromol. Chem.)」第 181 巻, 第 2811 頁 (1981 年)〕。さらに、エチル分岐の生成を、エチル分岐ラジカルへのポリマー主鎖からの水素移動によることが報告されている〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (J. Polym. Sci.)」第 34 巻, 第 569 頁

(1959年)]。

このように、低密度ポリエチレンの長鎖分岐や短鎖分岐の生成は、ラジカル重合に基づく(1)水素移動反応、(2)高圧下でのエチレン分子会合によるラジカル重合反応性の変化によることに集約され、一般的に認められた反応機構である。したがって、上記反応過程において、長鎖分岐や短鎖分岐の存在量、短鎖分岐の炭素数を任意に制御することは不可能であり、特にメチル分岐、プロピル分岐、ヘキシル分岐、また分岐 α -オレフィンより誘導される短鎖分岐(例えば4-メチルペンテン-1分岐)などを導入し又は制御することに限界がある。

このような低密度ポリエチレンは、長鎖分岐によって、熔融張力、熔融流動の活性化エネルギーが大きいために、高速成形性に優れ、フィルムなどに適しているが、分子量分布が広く、低分子量成分を含むため、耐環境応力亀裂性(ESCR)が低く、かつ耐衝撃性が小さいという欠点を有している。

一方、高密度ポリエチレン骨格に、長鎖分岐を導入したエチレン系重合体が種々開示されている。例えば(1) α , ω -ジエン、環式エンドメチレン系ジエンを用いた長鎖分岐を有するオレフィン系共重合体(特開昭47-34981号公報)、(2)非共役ジエンとオレフィンとを共重合させる際、重合を2段階で行い、高分子量体部の非共役ジエン含有量が、低分子量体部のそれより多い共重合体の製造方法(特開昭59-56412号公報)、(3)メタロセン/アルミノキサン系触媒を用いた、エチレン/ α -オレフィン/1,5-ヘキサジエン共重合体(特表平1-501555号公報)、(4)0価又は二価のニッケル化合物と特定のアミノビス(イミノ)化合物を触媒とし、 α , ω -ジエンをエチレンと共重合することに

より、長鎖分岐を導入する方法（特開平 2 - 2 6 1 8 0 9 号公報）、（５）上記（４）と同一の触媒成分を用い、エチレンのみを重合することによって得られる短鎖分岐長鎖分岐の双方を含むポリエチレン（特開平 3 - 2 7 7 6 1 0 号公報）などが開示されている。

しかしながら、上記（１）の共重合体においては、ジエン成分が長鎖分岐の形成に関与すると同時に、架橋反応を併発し、フィルム成形時にゲルが発生したり、また溶融特性が逆に低下し、制御範囲が極端に狭い上、共重合反応性も低く、低分子量体の生成に基づく物性低下などの問題がある。（２）の共重合体の製造方法においては、高分子量成分に長鎖分岐を導入するために、架橋による分子量の増大が著しく、不溶不融化やゲル化を併発するおそれがあり、制御範囲がせまい上、共重合反応性も低く、低分子量体の生成に基づく物性低下などの問題がある。また、（３）の共重合体においては、分子量分布が狭く、ブロー成形やフィルム成形などに対して不利である上、1, 5 - ヘキサジエンの環化反応の進行によって分岐点を形成するための有効モノマー濃度が低いなどの欠点がある。さらに、（４）の長鎖分岐を導入する方法はゲルの発生や物性の制御範囲がせまいなどの問題を有している。また、（５）のポリエチレンは、エチル分岐、ブチル分岐を全く含まない重合体であり、物性の制御、例えば密度の制御をメチル分岐で行うため、機械物性が低下しやすいなどの問題点を有している。

また、共重合方法により加工特性を付与したエチレン系重合体の製造方法、例えば予備重合により高分子量体（ $[\eta] = 1.0 \sim 2.0$ デシリットル／g）を製造したのち、本重合によってエチレン／ α -オレフィン共重合体を製造する方法が開示されている（特開平 4 - 5 5 4 1 0 号公報など）。しかしながら、この方法においては、

得られる共重合体の溶融特性を変化させ、溶融張力を増加させる効果を示すものの、フィルムゲルが発生しやすいという欠点がある。

さらに、メタロセン系触媒を用いたエチレン系重合体やその製造方法、例えば（１）拘束幾何型触媒を用いてエチレン系重合体を製造する方法及びそれによって得られるエチレン系共重合体（特開平３－１６３０８８号公報、WO 93/08221号公報）、（２）多孔質無機酸化物（アルミニウム化合物）を担体として用いた、担持メタロセン触媒によるポリオレフィンの製造方法（特開平４－１００８０８号公報）、（３）特定のハフニウム系触媒によって、エチレンと α -オレフィンとから誘導される分子量分布が狭く、溶融流動特性を向上させたエチレン/ α -オレフィン共重合体（特開平２－２７６８０７号公報）が開示されている。

しかしながら、上記（１）の技術においては、密度などのコントロールをエチレン連鎖への α -オレフィン単位の導入によって実施し、得られたものは実質的に線状ポリマーである。また、（２）の製造方法においては、得られるエチレンと α -オレフィンとの共重合体はダイスウェル比が大きいとされているが、ここに開示されたエチレン/ブテンー１共重合体の融点に対するダイスウェル比の関係をみると、融点の上昇に伴い、ダイスウェル比が低下することは明らかである。したがって、フィルムやシート成形時に問題となるネックインに関係するダイスウェル比を融点範囲の広い領域で制御した共重合体を提供することはできない。

一方、（３）に開示されているものは、 α -オレフィン単位を必須単位として含む共重合体であり、さらに樹脂密度 0.92 g/cm^3 を超える共重合体は含まれていない。また、（１）及び（３）においては、分岐の導入に対して、エチレン/ α -オレフィン共重合体

の融点が大きく低下し、かつ機械的強度も低下する。

発明の開示

本発明は、このような事情のもとで、エチレンモノマーのみから誘導され、溶融流動の活性化エネルギーの制御が可能であって、加工特性に優れ、良好なフィルム成形性やブロー成形性を有する上、主にポリエチレン単体で密度、融点、結晶性などの物性をコントロールすることができ、同一密度で比較した場合、融点が高いなどの特徴を有し、通常の高密度ポリエチレン（HDPE）、上記の特開平3-163088号公報、WO93/8221号公報及び特開平2-276809号公報に開示されたエチレン/ α -オレフィン共重合体、高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）とは異なる新規なポリエチレンを提供することを目的としてなされたものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エチレンモノマーのみから誘導されたものであって、ポリマー主鎖に四級炭素が存在せず、かつ溶融流動の活性化エネルギー（ E_a ）が特定の範囲にあるとともに、（1）ハギンス定数と極限粘度とが特定の関係にある、又は（2）分子鎖中に存在するメチル基とメチレン基とのモル比〔 CH_3/CH_2 〕が特定の範囲にあり、かつ該比と融点（ T_m ）とが特定の関係式を満たす、又は（3）重量平均分子量（ M_w ）とダイスウェル比（DR）とが特定の関係式を満たす、又は（4）損失弾性率測定において、 $0 \sim -100^\circ\text{C}$ に β 分散ピークを有するポリエチレンがその目的に適合しうることを見出すとともに、特定の重合用触媒を用いることにより、溶融流動の活性化エネルギーや、ハギンス定数と極限粘度との関係が制御され、非ニュートン性が改良された加工特性に優れるポリエチレンが効率よく得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成し

たものである。

すなわち、本発明は

(1) エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー主鎖に四級炭素が存在しないこと、②溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③デカリン溶媒中、温度 135°C で測定したポリマー濃度と還元粘度の関係より決定されるハギンス定数 (k) と極限粘度 $[\eta]$ とが、式

$$k \geq 0.2 + 0.0743 \times [\eta]$$

の関係を満たすことを特徴とするポリエチレン〔1〕、

(2) エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー主鎖に四級炭素が存在しないこと、②溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③プロトン核磁気共鳴スペクトル法 ($^1\text{H-NMR}$) によって得られる $0.8 \sim 1.0 \text{ ppm}$ 領域のメチル基と $1.2 \sim 1.4 \text{ ppm}$ 領域のメチレン基とのモル比 $[\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$ が $0.005 \sim 0.1$ の範囲にあり、かつ示差走査熱量計 (DSC) によって観測した融点 (T_m) と $[\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$ とが、式

$$T_m \geq 131 - 1340 [\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$$

の関係を満たすことを特徴とするポリエチレン〔2〕、

(3) エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー主鎖に四級炭素が存在しないこと、②溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 (M_w) とダイスウェル比 (DR) との関係が、式

$$DR > 0.5 + 0.125 \times \log M_w$$

を満足することを特徴とするポリエチレン〔３〕、

（４）エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー主鎖に四級炭素が存在しないこと、②熔融流動の活性化エネルギー（ E_a ）が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③損失弾性率測定において、 $0 \sim -100^\circ\text{C}$ に β 分散ピークを有することを特徴とするポリエチレン〔４〕、

をそれぞれ提供するとともに、上記ポリエチレンを水素化処理してなるポリエチレン及びこれらのポリエチレンを含有してなる熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

さらに、本発明は、（ａ）モノマー仕込組成〔オクテンー１／（エチレン＋オクテンー１）モル比〔 M 〕〕と、生成共重合体の結晶化エンタルピー（ ΔH ）と融点（ T_m ）との積との関係が、式

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27000 - 21600 [M]^{0.50}$$

を満足する遷移金属化合物（ただし、該（ａ）成分とアルミノキサンを用いた重合条件で）と、（ｂ）エチレンの単独重合において、末端ビニル基を形成する遷移金属化合物（ただし、該（ｂ）成分とアルミノキサンを用いた重合条件で）と、（ｃ）上記（ａ）成分及び（ｂ）成分又はそれらの派生物からイオン性の錯体を形成しうる化合物とから構成される触媒（ただし、上記（ａ）成分及び（ｂ）成分の遷移金属化合物は、周期律表３族～１０族に属する金属又はランタノイド系列の金属を含む化合物を示す。）の存在下、エチレンの単独重合を行うことを特徴とするポリエチレンの製造方法をも提供するものである。

図面の簡単な説明

第１図はポリマー濃度と還元粘度とが直線関係にあるかどうかを判定するためのグラフ、第２図はポリエチレンの β 分散ピークの面

積を算出するための説明図、第3図は実施例1で得られたポリエチレンにおけるポリマー濃度と還元粘度との関係を示すグラフ、第4図は実施例1で得られたポリエチレンの ^{13}C -NMRスペクトル図、第5図は実施例3で得られたポリエチレンの ^{13}C -NMRスペクトル図、第6図は実施例13で得られたポリエチレンの固体粘弾性の温度分散挙動を示す図、第7図は比較例3で得られたポリエチレンの固体粘弾性の温度分散挙動を示す図、第8図は実施例16で得られたポリエチレンの熔融粘度の剪断速度依存性を示すグラフ、第9図は触媒評価2のNo. 3で得られた示差走査熱量計による降温測定結果(ΔH)を示すグラフ、及び第10図は触媒評価2のNo. 3で得られた示差走査熱量計による再昇温測定結果(T_m)を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリエチレンは、通常のHDPE, L-LDPE(線状低密度ポリエチレン), LDPE(高圧法)とは異なり、この相違は、以下に示す(A)一次構造の評価及び(B)物性評価により判定することができる。

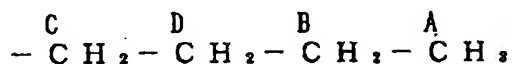
(A) 一次構造の評価による判定

① HDPE, L-LDPE, LDPEとの比較

^{13}C -核磁気共鳴スペクトルの測定により、少なくともHDPE, L-LDPE, LDPEとは異なる構造を有することが分かる。

(a) HDPE(比較的低分子量体)との比較

通常のHDPE(比較的低分子量体)は、末端構造が、



A : 13.99, B : 22.84, C : 30.00, D : 32.18

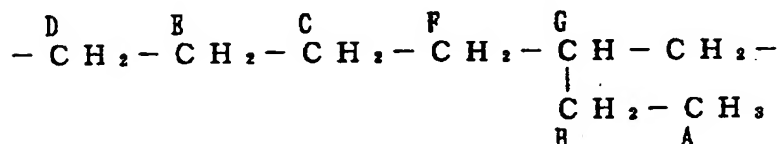
(単位 ppm)

(ただし、A, B, Dは微少ピークである。)
で表され、分岐に基づくピークは存在しない。

(b) エチレン/ α -オレフィン共重合体との比較

(エチレン-ブテン-1共重合体)

エチレン-ブテン-1共重合体は、分岐点近傍の構造として、



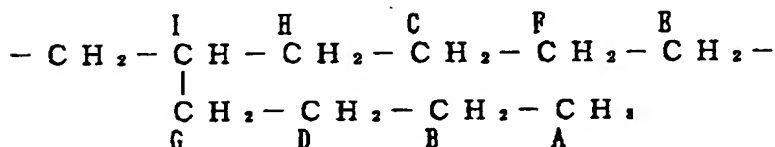
A : 11.14, B : 26.75, C : 27.35, D : 30.00,

E : 30.49, F : 34.11, G : 39.75 (単位 ppm)

で表される構造を有している。

(エチレン-ヘキセン-1共重合体)

エチレン-ヘキセン-1共重合体は、分岐点近傍の構造として、



A : 14.08, B : 23.36, C : 27.33, D : 29.57,

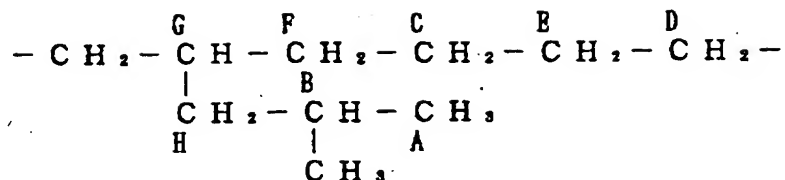
E : 30.00, F : 30.51, G : 34.22, H : 34.61,

I : 38.23 (単位 ppm)

で表される構造を有している。

(エチレン/4-メチルペンテン-1共重合体)

エチレン/4-メチルペンテン-1共重合体は、分岐点近傍の構造として、

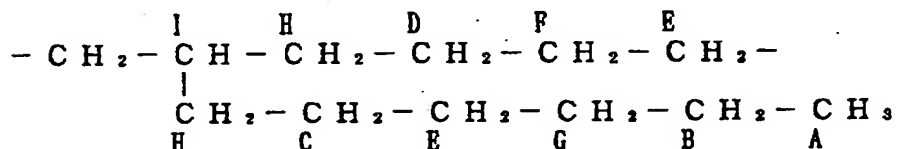


A : 23.27, B : 26.05, C : 27.14, D : 30.00,
 E : 30.51, F : 34.88, G : 36.03, H : 44.83
 (単位 ppm)

で表される構造を有している。

(エチレン/オクテン-1 共重合体)

エチレン/オクテン1 共重合体は、分岐点近傍の構造として、

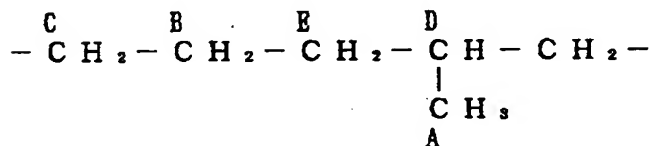


A : 14.02, B : 22.88, C : 27.28, D : 27.33,
 E : 30.00, F : 30.51, G : 32.20, H : 34.59,
 I : 38.25 (単位 ppm)

で表される構造を有している。

(エチレン/プロピレン共重合体)

エチレン/プロピレン共重合体は、分岐点近傍の構造として、



A : 19.98, B : 27.47, C : 30.00, D : 33.31,
 E : 37.59 (単位 ppm)

で表される構造を有している。

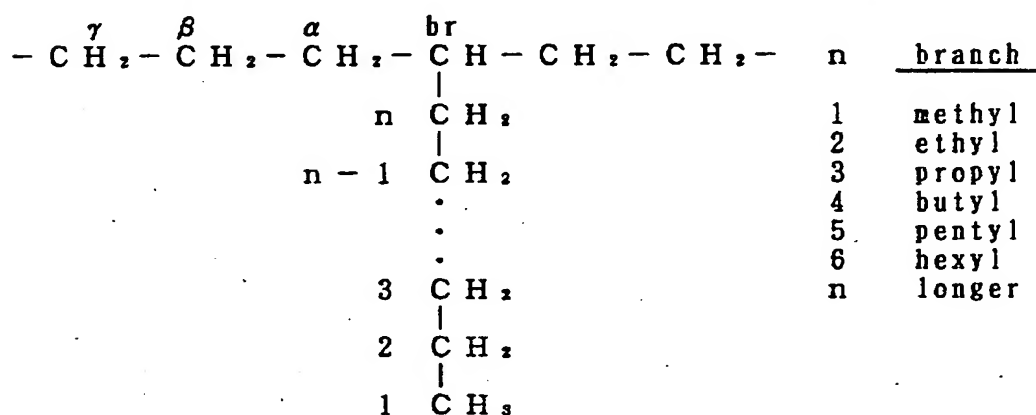
以上のようなエチレン/ α -オレフィン共重合体は、 α -オレフ

イン由来の短鎖分岐が存在し、長鎖分岐が存在していない。

(c) LDPEとの比較

LDPEの ^{13}C -NMRスペクトルは複雑であって、短鎖分岐（エチル、ブチル分岐）と長鎖分岐（少なくともヘキシル分岐以上）が存在しており、分岐点近傍の構造として次に示す（C-1）～（C-5）の構造を主に有すると考えられている。

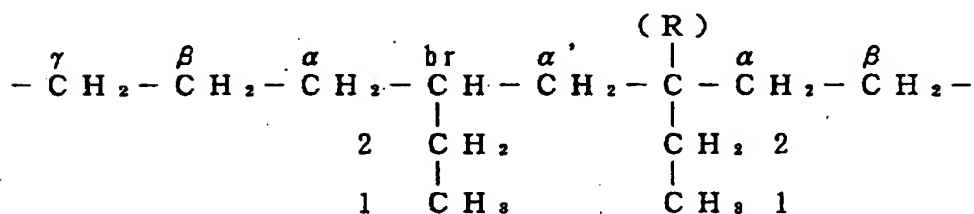
(C-1) 孤立した分岐 (Bn)



「x B n」 (n = 1, 2, 3, ..., n)
(x = 1, 2, 3, ..., n, α , β , γ , ...)

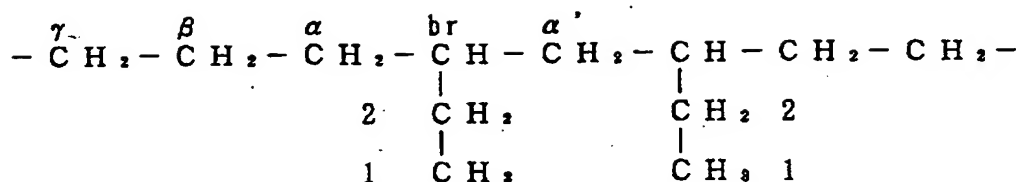
(C-2) 三級炭素に結合したエチル-エチル (1, 3) 分岐

(p e q)

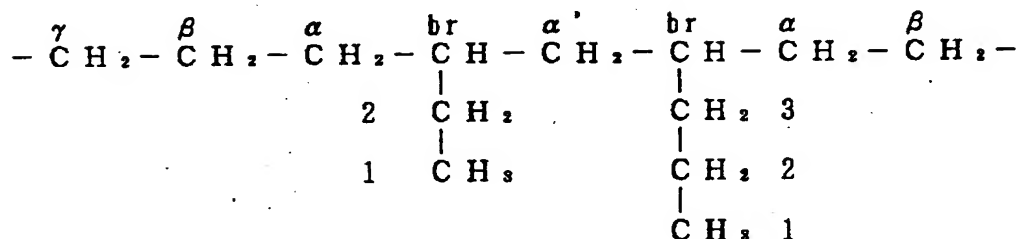


「(x B₂)_{p...q}, (x B'₂)_{p...q}」

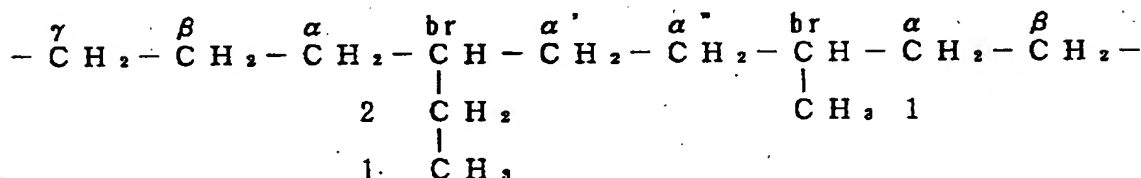
(C-3) 孤立したエチル-エチル (1, 3) 分岐 (p e e)

「(x B₂)_{...}」

(C-4) 孤立したエチル-プロピル (1, 3) 分岐 (p e p)

「(x B₂)_{...}, (x B₃)_{...}」

(C-5) 孤立したメチル-エチル (1, 4) 分岐 (p m e)

「(x B₂)_{...}, (x B₁)_{...}」

L D P E は、上記 (C-1) ~ (C-5) の構造を主に有すると考えられており、これらに対応する同定が行われている〔「マクロモレキュルズ (Macromolecules)」第 17 巻, 第 1756 ページ (1984 年)〕。

この文献によれば、第 1 表に示すように同定がなされ、少なくともヘキシル分岐以上の長鎖分岐 (32.18 ppm) とエチル分岐との存在が確認されている。

第 1 表

No.	ケミカルシフト	アサインメント	No.	ケミカルシフト	アサインメント
1	42.86		15	24.36	β -CH ₂
2	39.75	brB ₂			(カルボニル基に結合)
3	39.19		16	23.36	2B ₄
4	38.23	brB _{4-n}	17	22.88	2B ₃
5	37.38	(brB ₂) _{p...}		22.84	2B _{6-n}
6	35.99		18	20.15	2B ₃
7	35.00			20.04	1B ₁
8	34.61	α B _{4-n}	19	14.59	1B ₃
9	34.22	4B ₄	20	14.08	1B ₄
10	32.70	3B ₅		14.02	1B _{5-n}
11	32.18	3B _n	21	11.22	
12	30.00	CH ₂ 主鎖		11.01	1B ₂ 又は (1B ₂) _{p...}
13	27.33	β B _{4-n}		10.85	
14	25.99	β B' ₂	22	8.15	
				7.87	1B' ₂

② ¹³C-核磁気共鳴スペクトルによって、長鎖分岐の存在を確認する試み

ヘキシル分岐を有するエチレン/オクテン-1共重合体の比較により、ヘキシル分岐の存在を確認し、定量化する手法が提案されている〔「マクロモレキュルズ(Macromolecules)」第14巻, 第215ページ(1981年)、同第17巻, 第1756ページ(1984年)〕。それらによると、27.3 ppm付近に出現するピークが、エチレン/オクテン-1共重合体で出現するピークと異なることを、

LDPEとのブレンド物の ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルの測定から明らかにしたとしている。また、長鎖分岐のモデル物質として用いるノルマル $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ では、末端より3番目の炭素シグナルが32.18 ppmに出現する。一方、エチレン/オクテン-1共重合体のヘキシル分岐の末端より、3番目の炭素シグナルは32.22 ppmに出現する。分岐鎖長によりケミカルシフトが異なることを利用して、エチレン/オクテン-1共重合体と長鎖分岐の存在するLDPEをブレンドし、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定すると、2つのピークが出現することから、LDPEの長鎖分岐を同定し、かつ定量を行うことができるとしている。

このような手法により、LDPEは長鎖分岐を有することが確認された。

(B) 物性評価による判定

① 溶融流動体の解析による方法

長鎖分岐は、溶融粘性や粘弾性的性質などの溶融体の流動挙動に関与し、樹脂の加工性、光学的性質あるいは、環境応力亀裂抵抗などの機械的特性に重要な影響を及ぼすことが知られており、これらを測定・評価することにより、間接的にその存在を明らかにすることができる。

また、長鎖分岐の存在を裏づける理由として、次のような事実が挙げられる。LDPEの $\text{MI}-\text{Mw}$ の関係は、長鎖分岐が多くなるにつれて直鎖ポリエチレン(HDPE)の関係からずれ、すなわち、同一 Mw でLDPEはより小さい MI を示す。また、インストロン型キャピラリーレオメーターによって流動特性を調べ、シフトファクターから求めた活性化エネルギー(E_a)はHDPEが6 kcal/molと小さく、一方、LDPEは約12 kcal/molと大

きいことから、流動性が長鎖分岐の影響を受けていることが確認できる。

② 高分子溶液の解析による識別

(a) ハギンス定数 (Huggins Coefficients) による判定

還元粘度 η_{sp}/c (デシリットル/g), 極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g), ハギンス定数 k 及びポリマー濃度 c (g/デシリットル) との間には、一般式 (ハギンスの式)

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k [\eta]^2 c$$

の関係がなりたつことが知られている。該ハギンス定数 k は、希薄溶液状態でのポリマーの分子間相互作用を示す値であって、ポリマーの分子量、分子量分布、分岐の存在によって影響を受けるとされている。

ポリマー構造に分岐を導入すると、ハギンス定数は増大することがスチレン/ジビニルベンゼン共重合体で示されている〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (J. Polymer Sci.)」第9巻, 第265頁 (1952年)〕。また長鎖分岐を有するLDPEと直鎖状HDPEのハギンス定数はLDPEで大きいことが示されている〔「ポリマー・ハンドブック (Polymer Handbook)」John Wiley Sons 刊行 (1975年)〕。

(b) 極限粘度 $[\eta]$ とゲルパーミエーションクロマトグラフィ法、光散乱法によって得られる分子量との関係による判定

上記ハギンスの式などを用い、ポリエチレン希薄溶液より決定した極限粘度 $[\eta]$ と、溶質高分子の大きさに従って分子量を決定するゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法や光散乱法による分子量との関係は、高分子の分岐構造を反映することが知られている。例えば、直鎖状のHDPEの極限粘度とGPC法による分

子量との関係は、長鎖分岐を有するLDPEとは異なり、同一極限粘度で比較すると、LDPEはHDPEより小さい分子量を示すことが明らかにされている。

次に、本発明のポリエチレンの特性について説明する。

本発明のポリエチレン〔1〕～〔4〕は、いずれもポリマー主鎖に四級炭素が存在せず、かつ熔融流動の活性化エネルギー（Ea）が8～20 kcal／モル、好ましくは8.5～19 kcal／モル、より好ましくは9～18 kcal／モルの範囲にあることが必要であり、この活性化エネルギー（Ea）が8 kcal／モル未満では十分な加工特性が得られない。なお、該活性化エネルギー（Ea）は、温度150℃、170℃、190℃、210℃、230℃における動的粘弾性の周波数依存性（ $10^{-2} \sim 10^2$ rad／sec）を測定し、170℃を基準温度として温度—時間換算則を用い、それぞれの温度におけるG'、G''のシフトファクターと絶対温度の逆数からアレニウスの式により算出した値である。

さらに、本発明のポリエチレン〔1〕～〔4〕は、上記要件を満たすとともに、次に示す性質を有している。

すなわち、ポリエチレン〔1〕においては、デカリン溶媒中、温度135℃で測定したポリマー濃度と還元粘度の関係より決定されるハギンス定数（k）と極限粘度〔 η 〕とが、

$$k \geq 0.2 + 0.0743 \times [\eta]$$

の関係を満たすことが必要であり、好ましくは、式

$$2.0 \geq k \geq 0.2 + 0.0743 \times [\eta]$$

より好ましくは

$$1.5 \geq k \geq 0.22 + 0.0743 \times [\eta]$$

さらに好ましくは

$$1.0 \geq k \geq 0.24 + 0.0743 \times [\eta]$$

の関係を満たすことが望ましい。

なお、このハギンス定数 (k) の好ましい具体的な範囲は、
 $5 \geq k \geq 0.41$ である。

上記ハギンス定数 (k) は、極限粘度 $[\eta]$ が極端に大きい場合において異なる挙動を示す場合があるが、本発明のポリエチレン〔1〕は、次のハギンス定数の比によっても特定される。すなわち、デカリン溶媒中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が同一である直鎖状高密度ポリエチレンと本発明のポリエチレン〔1〕において、それらのハギンス定数の比 k/k' が1.05ないし5.0の範囲にあるポリエチレンである (k : 本発明のポリエチレン〔1〕のハギンス定数、k' : 直鎖状高密度ポリエチレンのハギンス定数)。

また、この比 k/k' は、好ましくは

$$1.07 \leq k/k' \leq 4.0$$

より好ましくは

$$1.08 \leq k/k' \leq 3.7$$

さらに好ましくは

$$1.10 \leq k/k' \leq 3.6$$

最も好ましくは

$$1.13 \leq k/k' \leq 3.4$$

の関係を満たしている。

上記関係式における極限粘度 $[\eta]$ 及びハギンス定数 k は次のようにして求めることができる。

すなわち、還元粘度 η_{sp}/c (デシリットル/g)、極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)、ハギンス定数 k 及びポリマー濃度 c (g/デシリットル) との間に、前記したようにハギンスの式

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k [\eta]^2 c$$

の関係がなりたつことが知られている。そこで、まず、還元粘度、 η_{sp}/c を、溶媒：デカリン、ポリマー濃度：2.0 g/デシリットル以下、測定温度：135℃±0.01℃、測定点：5点以上で、ポリマー濃度はば等間隔、粘度管：ウベローデ型の条件で測定する。なお、測定精度については、各測定点とも相対粘度が1.1以上の範囲で測定し、相対粘度が±0.04%以内の誤差に入り、かつ各ポリマー濃度での測定回数は5回以上である。また、最も低濃度側の測定点は、最も高濃度側の測定点濃度の45%以下であることが必要である。

次に、(1)還元粘度とポリマー濃度との関係を、最小二乗法により直線回帰して、極限粘度 $[\eta]$ を算出し、また(2)上記ハギンスの式と同時にKraemerの式

$$\ln \eta_{rel}/c = [\eta] + k_2 [\eta]^2 c$$

及びSchulz-Blashkeの式

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_3 [\eta] \eta_{sp}$$

〔但し、 η_{rel} は相対粘度、 η_{sp} は比粘度、 k_2 及び k_3 は定数、他はハギンスの式と同様である。なお、 \ln は自然対数を示す。〕

を用い、ポリマー濃度又は比粘度を補外することによって、極限粘度 $[\eta]$ を求める。さらに、この極限粘度が3方法ともよい一致を示すことを確認した上で、これら極限粘度の平均値とハギンスの式とから、上記(1)法に従ってハギンス定数を算出する。

上記(1)及び(2)のいずれの方法も、還元粘度とポリマー濃度との関係が明らかに直線関係が成立する場合にのみ、ハギンス定数の決定が可能である。直線関係が得られない場合は、ポリマー濃度が高かったり、分子量が大きいことなどが原因であるので、ポリ

マー濃度を減少して再度測定することが必要である。しかし、ポリマー濃度を極端に減少すると、ポリマー濃度に対して還元粘度が依存しない領域や、ポリマー濃度の低下に従って還元粘度が上昇する領域が存在することがあり、この領域ではハギンス定数を算出することはできない。

また、最も高濃度の測定点 (C_0) と最も低濃度の測定点 (C_1) との直線で結んだ際の他の測定点が明らかに下に存在する場合も、この領域でハギンス定数を算出することはできない。しかし、以下の条件に合致する場合はこのかぎりでない。すなわち、該直線関係が成立するか否かに関しては、以下のようにして判定する。第1図において、最も高濃度の測定点 (C_0) と最も低濃度の測定点 (C_1) とを直線で結ぶ。さらに各測定点をなめらかな曲線で回帰する。ここで、直線と曲線の最も離れた距離 ($[\eta_{sp}/c]^H - [\eta_{sp}/c]^L$) を求め、 $([\eta_{sp}/c]^H - [\eta_{sp}/c]^L) / (C_0 - C_1)$ が、0.001以下であることをもって直線と判定する。

また、このポリエチレン〔1〕は、通常広い密度範囲にわたって、不溶不融化することがなく、ゲルを含まないため、温度135℃のデカリンに溶解する。また、デカリン以外の芳香族炭化水素（テトラクロロベンゼンなど）や高沸点炭化水素などに、通常加熱時に良好な溶解性を示す。なお、高圧ラジカル重合によって得られるLDPEにおいては、その生成機構からみて一部ゲルの生成が認められる。

また、該ポリエチレン〔1〕は、分岐として、通常少なくともエチル分岐を含まないものであり、高圧法LDPEと異なるものである。また、ブチル分岐を有する点でも従来のポリエチレンと異なる

点がある。

さらに、このポリエチレン〔1〕は、示差走査熱量計（DSC）によって観測できる融点（ T_m ）は、通常116～132℃、好ましくは116～131.5℃、より好ましくは117～131℃の範囲であり、さらに、該DSCによって観測できる結晶化エンタルピー（ ΔH ）と融点（ T_m ）とが、通常式

$$0 \leq \Delta H \leq 250$$

の関係を満たし、かつ

$$0.02 \times \Delta H + 116 < T_m < 0.02 \times \Delta H + 126$$

好ましくは

$$0.02 \times \Delta H + 117 < T_m < 0.02 \times \Delta H + 125$$

より好ましくは

$$0.02 \times \Delta H + 118 < T_m < 0.02 \times \Delta H + 124$$

の関係を満たしている。該ポリエチレン〔1〕は、比較的高融点でありながら、結晶化エンタルピーが大きく変化する重合体であって、エチレン系重合体の範ちゅうで高融点、低結晶性であるエラストマーとしての性質の発現も可能である。なお、該結晶化エンタルピーは、DSC（パーキンエルマー社製、DSC 7型）を用い、温度190℃で作成したプレスシートを、温度150℃で5分間熔融したのち、10℃/分の速度で-50℃まで降温した際にみられる結晶化の発熱ピークより求めた値であり、融点は、さらに10℃/分の速度で昇温する際の融解の吸熱ピークの最大ピーク位置の温度より求めた値である。

また、本発明のポリエチレン〔2〕においては、プロトン核磁気共鳴スペクトル法（ $^1\text{H-NMR}$ ）によって得られる0.8～1.0 ppm領域のメチル基と1.2～1.4 ppm領域のメチレン基とのモ

ル比〔CH₃／CH₂〕が0.005～0.1の範囲にあり、かつ示差走査熱量計（DSC）によって観測した融点（T_m）と〔CH₃／CH₂〕とが、式

$$T_m \geq 131 - 1340 [CH_3 / CH_2]$$

好ましくは

$$T_m \geq 131 - 1230 [CH_3 / CH_2]$$

より好ましくは

$$T_m \geq 131 - 1120 [CH_3 / CH_2]$$

の関係を満たすことが必要である。ここで〔CH₃／CH₂〕は、公知の手法により決定できる。すなわち、0.8～1.0 ppm領域に存在するピークの積分値をAとし、1.2～1.4 ppm領域に存在するピークの積分値をBとすると、〔CH₃／CH₂〕は〔A／3〕／〔B／2〕として表される。また、該融点は通常135℃以下である。

なお、融点（T_m）はDSC（パーキンエルマー社製、DSC 7型）を用い、温度190℃で作成したプレスシートを、温度150℃で5分間溶融したのち、10℃／分の速度で－50℃まで降温し、さらに10℃／分の速度で昇温する際の融解の吸熱ピークの最大ピーク位置の温度より求めた値である。また、本発明のポリエチレン〔2〕には、炭素数5～20の分岐α-オレフィン、例えば3-メチルブテン-1や4-メチルペンテン-1などから誘導される短鎖の枝分かれ分岐は存在しない。また、公知の重合方法によって得られるエチレン／α-オレフィン共重合体において、回分式重合器を用い、α-オレフィンのポリマーへの転化率を著しく向上すると、エチレン／α-オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンが生成し、みかけ上融点と〔CH₃／CH₂〕の関係がずれる可能性が

ある。しかしながら、これは異種ポリマーの混合物であり、本発明の目的とするものでない。

さらに、本発明のポリエチレン〔3〕においては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）とダイスウェル比（ DR ）とが、式

$$DR > 0.5 + 0.125 \times \log M_w$$

好ましくは

$$1.60 > DR > 0.36 + 0.159 \times \log M_w$$

より好ましくは

$$1.55 > DR > 0.16 + 0.21 \times \log M_w$$

さらに好ましくは

$$1.50 > DR > -0.11 + 0.279 \times \log M_w$$

の関係を満たすことが必要である。

ここで、ダイスウェル比（ DR ）は、東洋精機製作所製のキャピログラフを用いて、キャピラリーノズル〔直径（ D_0 ）＝1.275 mm, 長さ（ L ）＝51.03 mm, $L/D_0 = 40$, 流入角＝90°〕より押出速度1.5 mm/分（剪断速度10 sec⁻¹）、温度190℃の条件で押出して得られたストランドの直径（ D_1 , mm）を求め、この直径をキャピラリーノズル径で除した値（ D_1/D_0 ）である。

なお、ストランドの直径（ D_1 ）は、押出したストランド長5 cm（ノズル出口から5 cmの長さ）の中央部の径の長軸及び短軸を5個の試料についてそれぞれ測定し、その平均値で表した。

一方、本発明のポリエチレン〔4〕は、損失弾性率測定において、0～-100℃、好ましくは5～-70℃の範囲にβ分散ピークを有している。また該β分散ピーク強度の指標としての該β分散ピーク（面積）は次のようにして求めた。まず、レオメトリック社製の

R S A - I I 型を用いて、周波数 1 H z , 歪量 0.15 % の条件で固体粘弾性の温度分散（温度域 - 150 ~ 200 °C）を測定し、この固体粘弾性の温度分散から貯蔵弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）、散逸率（ $\tan \delta$ ）を算出した。次に、算出した固体粘弾性の温度分散挙動における損失弾性率（ E'' ）の β 分散ピークをデジタイザーで読みとり、図形計測プログラム（M E A S I）で面積を求める。なお、 β 分散ピーク的面積算出には、第 2 図に示すように温度域 - 100 ~ 0 °C でベースラインを規定し、また測定試料として、190 °C で熔融加熱し加圧成形後、急冷して得た厚さ 100 μ m のフィルムを用いた。この β 分散ピーク面積としては、特に制限はなく、ポリエチレンの密度によっても異なるものであり、0.3 以上、好ましくは 0.5 ~ 3.0 である。

また、本発明のポリエチレン〔1〕～〔4〕は、一般的に次の物性を有している。すなわち、

（1）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法〔装置：ウォーターズ A L C / G P C 150 C , カラム：東ソー製，T S K H M + G M H 6 \times 2 , 流量 1.0 ミリリットル／分，溶媒：1, 2, 4 - トリクロロベンゼン，135 °C〕によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は通常 5,000 ~ 2,000,000、好ましくは 9,000 ~ 1,500,000、より好ましくは 10,000 ~ 1,000,000 の範囲である。この重量平均分子量（ M_w ）が 5,000 未満では力学的性質の発現が不充分であるし、2,000,000 を超えると加工特性が低下する。

（2）該 G P C 法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比 M_w / M_n は、通常 1.5 ~ 7.0、好ましくは 1.6 ~ 6.0、より好ましくは 2.0 ~ 5.0 の

範囲である。

(3) 樹脂密度は、通常 $0.85 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.860 \sim 0.955 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.870 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。なお該密度は、 190°C の温度においてプレスシートを作成し、急冷したものを密度勾配管によって測定した値である。

(4) 温度 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常 $0.01 \sim 2.0$ デシリットル/g、好ましくは $0.05 \sim 1.7$ デシリットル/g、より好ましくは $0.1 \sim 1.5$ デシリットル/gの範囲である。この $[\eta]$ が 0.01 デシリットル/g未満では力学的性質の発現が不充分であるし、 2.0 デシリットル/gを超えると加工特性が低下する。

さらに、本発明のポリエチレン〔1〕～〔4〕においては、分子末端部に不飽和基が存在しており、この不飽和基は、温度 190°C でプレスシート（厚み $100 \sim 500 \mu\text{m}$ ）を作成し、このものの赤外線吸収スペクトルの測定によって、容易に同定及び定量することができる。

末端部不飽和基の種類	吸収位置 (cm^{-1})
ビニレン基	963
ビニリデン基	888
ビニル基	907

該ポリエチレンでは、末端ビニル基の生成割合は、上記不飽和基の総和に対して、通常30モル%以上、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。なお、該末端ビニル基の量は、式

$$n = 0.114 A_{907} / [d \cdot t]$$

〔ただし、 n は 100 炭素当たりの末端ビニル基の個数、 A_{907} は 907 cm^{-1} における吸光度、 d は樹脂密度 (g/cm^3)、 t はフィルムの厚さ (mm) である。〕

によって算出することができる。

一般に、末端部の不飽和基量と分子量とは相関関係にあることが知られているが、本発明のポリエチレンにおいては、末端ビニル型不飽和含有量 (U) と、デカリン中、温度 135°C で測定した極限粘度 $[\eta]$ の逆数とが、通常式

$$0.1 \times [\eta]^{-1} \leq U \leq 7 \times [\eta]^{-1}$$

の関係にあり、好ましくは

$$0.1 \times [\eta]^{-1} \leq U \leq 6.5 \times [\eta]^{-1}$$

より好ましくは

$$0.15 \times [\eta]^{-1} \leq U \leq 6.5 \times [\eta]^{-1}$$

最も好ましくは

$$0.15 \times [\eta]^{-1} \leq U \leq 6 \times [\eta]^{-1}$$

〔但し、 U は 1000 炭素当たりの末端ビニル基の個数である。〕
の関係にあるのが望ましい。

末端部の不飽和基含有量の高いポリエチレンについては、該不飽和基の変性により、ポリオレフィンの欠点である、接着性、印刷性、塗装性、相溶化能、透湿性、バリアー性といった各種機能を付与することが可能であり、同時に分岐に基づく加工特性の向上が見込める。更に、末端ビニル基含有量の高いポリエチレンは分岐状マクロモノマーとして各種グラフト共重合体の製造に用いることができる。一方、末端部の不飽和基含有量の少ないポリエチレンは、熱安定性が向上し、分岐に基づく加工特性の向上が見込める。また接着、印刷性といった機能の付与に関しては、末端部の不飽和基含有量の少

ないポリエチレンでも、実用上変性によって充分機能を発揮する。

本発明はまた、このような炭素-炭素不飽和結合を水素化処理してなるポリエチレンも提供するものであり、この水素化処理によって該不飽和基を減少又は消失したポリエチレンは、熱安定性が向上したものとなる。

本発明のポリエチレン（水素化処理前ポリエチレン，水素化処理後ポリエチレン）は、他の熱可塑性樹脂に混合して用いることができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂，ポリスチレン系樹脂，縮合系高分子重合体，付加重合系高分子重合体などが挙げられる。該ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン；低密度ポリエチレン；ポリ-3-メチルブテン-1；ポリ-4-メチルペンテン-1；コモノマー成分としてブテン-1；ヘキセン-1；オクテン-1；4-メチルペンテン-1；3-メチルブテン-1などを用いて得られる直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体，エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物，エチレン-アクリル酸共重合体，エチレン-アクリル酸エステル共重合体，エチレン系アイオノマー，ポリプロピレンなどが挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、汎用ポリスチレン，アイソタクチックポリスチレン，ハイインパクトポリスチレン（ゴム変性）などが挙げられる。縮合系高分子重合体の具体例としては、ポリアセタール樹脂，ポリカーボネート樹脂，ナイロン6，ナイロン6・6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート，ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。付加重合系高分子重合体としては、例えば極性ビニル

モノマーから得られた重合体やジエン系モノマーから得られた重合体、具体的にはポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ジエン鎖を水添したジエン系重合体、さらには熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

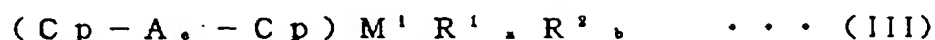
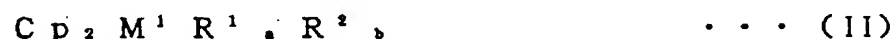
本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明のポリエチレン 100 重量部に対して、他の熱可塑性樹脂（エラストマーを含む。） 2～500 重量部、好ましくは 3～300 重量部、より好ましくは 5～200 重量部の割合で配合したものである。

本発明のポリエチレン〔1〕～〔4〕は、エチレンモノマーを、前記した特性を有するポリエチレンが得られるような重合触媒の存在下に重合させることにより、製造することができる。

このような重合触媒としては、例えば（A）遷移金属化合物及び（B）該遷移金属化合物又はその派生物からイオン性錯体を形成しうる化合物を主成分とするものを挙げることができる。

該触媒における（A）成分の遷移金属化合物としては、周期律表 3～10 族に属する金属又はランタノイド系列の金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、クロムなどが好ましい。

このような遷移金属化合物としては、種々のものが挙げられるが、特に 4 族、5 族、6 族の遷移金属を含む化合物を好適に使用することができる。特に一般式



又は一般式



で示される化合物やその誘導体が好適である。

前記一般式 (I) ~ (IV) において、 M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、クロムなどの遷移金属を示し、Cp はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。なお、シクロペンタジエニル基類の炭素の一部が窒素、リンなどのヘテロ原子で置換したものであってもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、またキレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などを例示できる。A は共有結合による架橋を示す。a、b、c 及び d は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数、e は 0 ~ 6 の整数を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、その 2 以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記 Cp が置換基を有する場合には、該置換基は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。(II) 式及び (III) 式において、2 つの Cp は同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

上記 (I) ~ (III) 式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記

(I) ~ (IV) 式における $R^1 \sim R^4$ の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数 1 ~ 20 のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン；*N*, *N*-ジメチルアニリン；ピリジン；2, 2'-ビピリジン；フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イ

ソブレン；ペンタジエン；1-ヘキセン及びこれらの誘導体などの鎖状不飽和炭化水素、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘプタトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などの環状不飽和炭化水素などが挙げられる。また、上記(III)式におけるAの共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1, 1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

前記一般式(I)で表される化合物としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリエトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリエトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)

ジメチル（メトキシ）ジルコニウム，（ジメチルシクロペンタジエニル）トリクロロジルコニウム，（トリメチルシクロペンタジエニル）トリクロロジルコニウム，（トリメチルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム，（テトラメチルシクロペンタジエニル）トリクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

前記一般式（II）で表される化合物としては、例えばビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジエチルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジメトキシジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドリドジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）モノクロロモノヒドリドジルコニウム，ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム，ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム，ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム，ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム，ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）クロロメチルジルコニウム，ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ヒドリドメチルジルコニウム，（シクロペンタジエニル）（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

また、前記一般式（III）で表される化合物としては、例えばエチ

レンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム，エチレンビス（インデニル）ジクロロジルコニウム，エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジメチルジルコニウム，エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジクロロジルコニウム，ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム，イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（9-フルオレニル）ジメチルジルコニウム，イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（9-フルオレニル）ジクロロジルコニウム，〔フェニル（メチル）メチレン〕（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（9-フルオレニル）ジメチルジルコニウム，エチレン（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，シクロヘキシリデン（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，シクロペンチリデン（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，シクロブチリデン（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジメチルシリレン（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジメチルシリレンビス（2，3，5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム，ジメチルシリレンビス（2，3，5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジメチルシリレンスビス（インデニル）ジクロロジルコニウム，イソプロピリデンビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウムなどが、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換して化合物が挙げられる。

さらに、前記一般式（IV）で表される化合物としては、例えばテ

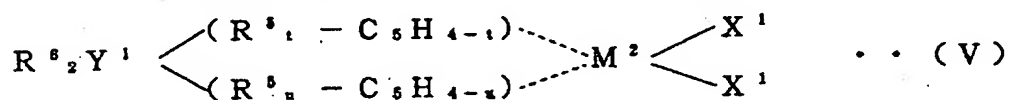
トラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラブロモジルコニウム、ブトキシトリクロロジルコニウム、ジブトキシジクロロジルコニウム、ブトキシトリクロロジルコニウム、ビス（２，５－ジ－ｔ－ブチルフェノキシ）ジメチルジルコニウム、ビス（２，５－ジ－ｔ－ブチルフェノキシ）ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス（アセチルアセトナート）など、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

また、バナジウム化合物の具体例としては、バナジウムトリクロリド、バナジルトリクロリド、バナジウムトリアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロリド、バナジウムトリブトキシド、バナジルジクロリド、バナジルビスアセチルアセトナート、バナジルトリアセチルアセトナート、ジベンゼンバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、シクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、ジシクロペンタジエニルメチルバナジウムなどが挙げられる。

次に、クロム化合物の具体例としては、テトラメチルクロム、テトラ（ｔ－ブトキシ）クロム、ビス（シクロペンタジエニル）クロム、ヒドリドトリカルボニル（シクロペンタジエニル）クロム、ヘキサカルボニル（シクロペンタジエニル）クロム、ビス（ベンゼン）クロム、トリカルボニルトリス（ホスホン酸トリフェニル）クロム、トリス（アリル）クロム、トリフェニルトリス（テトラヒドロフラン）クロム、クロムトリス（アセチルアセトナート）などが挙げられる。

さらに、(A)成分として、前記一般式(III)の中で、置換若しくは無置換の2個の共役シクロペンタジエニル基(但し、少なくとも1個は置換シクロペンタジエニル基である)が周期律表の14族から選ばれる元素を介して互いに結合した多重配位性化合物を配位子とする4族遷移金属化合物を好適に用いることができる。

このような化合物としては、例えば一般式(V)



で表される化合物又はその誘導体を挙げることができる。

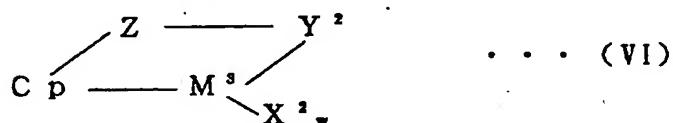
前記一般式(V)中の Y^1 は炭素、ケイ素、ゲルマニウム又はスズ原子、 $R^s{}_t - C_5H_{4-t}$ 及び $R^s{}_u - C_5H_{4-u}$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、 t 及び u は1~4の整数を示す。ここで、 R^s は水素原子、シリル基又は炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル基には、 Y^1 に結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に R^s が存在する。 R^s は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示す。 M^2 はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基を示す。 X^1 は互いに同一であっても異なってもよく、 R^s も互いに同一であっても異なってもよい。

上記一般式(V)における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基；エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1,2-ジメチル

シクロペンタジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。X¹の具体例としては、ハロゲン原子としてF，Cl，Br，I、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基，エチル基，n-プロピル基，イソプロピル基，n-ブチル基，オクチル基，2-エチルヘキシル基、炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，フェノキシ基、炭素数6～20のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基，トリル基，キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。R⁶の具体例としては、メチル基，エチル基，フェニル基，トリル基，キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。

上記一般式(V)で表される化合物の具体例としては、ジメチルシリレンビス(2，3，5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド，ジメチルシリレンビス(2，3，5-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド，ジメチルシリレンビス(2，3，5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。

さらに、一般式(VI)



で表される化合物も包含する。該一般式(VI)の化合物において、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル

基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。
 M^3 はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 X^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を示す。 Z は SiR^7_2 、

CR^7_2 、 $SiR^7_2SiR^7_2$ 、 $CR^7_2CR^7_2$ 、 $CR^7_2CR^7_2CR^7_2$ 、

$CR^7 = CR^7$ 、 $CR^7_2SiR^7_2$ 又は GeR^7_2 を示し、 Y^2 は

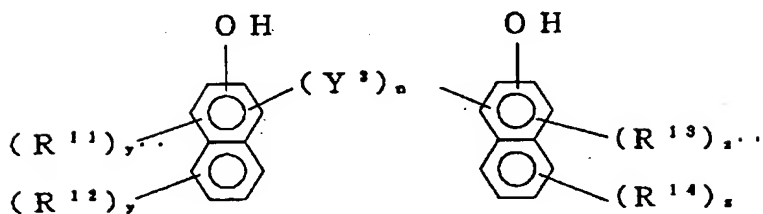
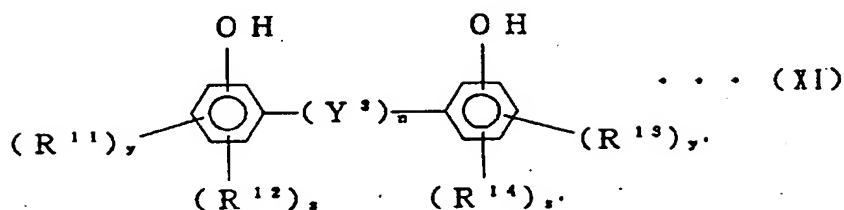
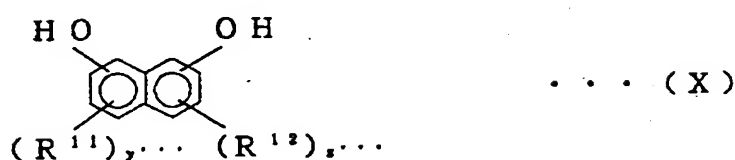
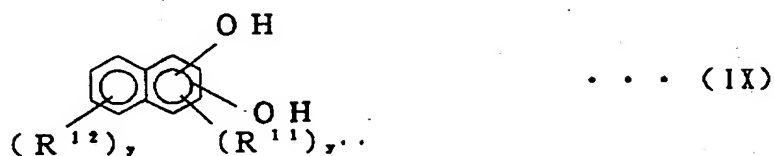
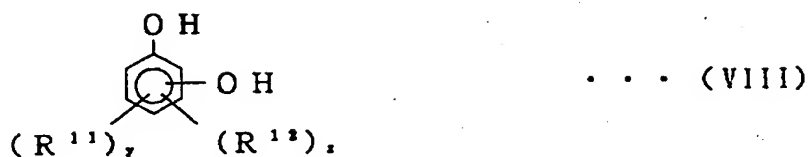
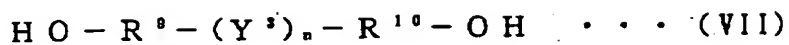
$-N(R^8)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-P(R^8)-$ を示す。上記

R^7 は水素原子又は 20 個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^8 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基であるか、又は 1 個若しくはそれ以上の R^7 と 30 個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。 w は 1 又は 2 を示す。

上記一般式 (VI) で表される化合物の具体例としては、(第 3 級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (第 3 級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - メチレンチタンジクロリド; (第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド; (第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド;

ンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル; (ベンジルアミド) ジメチルー (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル) シラン チタンジクロリド; (フェニルホスフィド) ジメチルー (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル などが挙げられる。

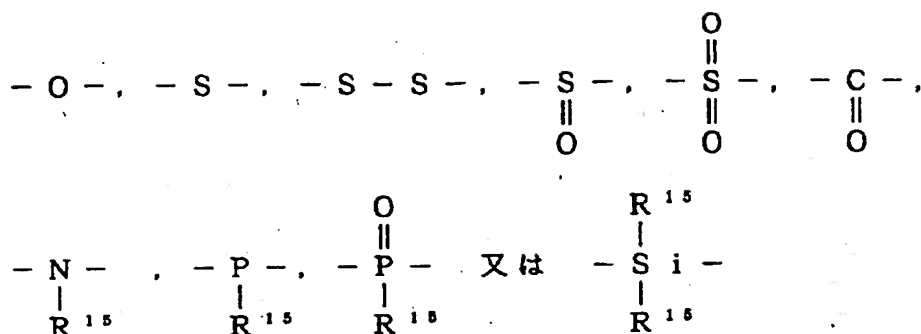
さらに、該 (A) 成分の遷移金属化合物としては、上記一般式 (IV) で示した遷移金属化合物のうち、少なくとも2個のハロゲン原子又はアルコキシ基、あるいはそれぞれ2個のハロゲン原子とアルコキシ基が中心金属に結合した遷移金属化合物と、一般式 (VII) ~ (XII)



$\dots \quad (\text{XII})$

で表されるジオールとの反応生成物も用いることができる。

上記一般式 (VII) ~ (XII) で表される化合物において、 R^9 及び R^{10} は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてよく、 Y^3 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、

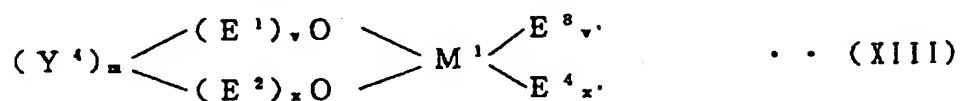


で示される基（ここで、 R^{15} は炭素数1～6の炭化水素基を示す。）である。 R^9 、 R^{10} 及び Y^9 で表される炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、ジフェニルメチレン、エチリデン、 n -プロピリデン、イソプロピリデン、 n -ブチリデン、イソブチリデン基などが挙げられるが、これらの中で、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン及びイソブチリデン基が好適である。 n は0以上の整数を示すが、特に0又は1が好ましい。

また、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、ニトリル基、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子を示し、これらはたがいにより異なってもよい。炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -アミル、イソアミル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -デシル、 n -ドデシル基などのアルキル基、フェニル、ナフチル基などのアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル基などのシクロアルキル基、プロベニル基などのアルケニル基、ベンジル基などのアラルキル基を挙げることができるが、これらの中で炭素数1～10のアルキル基が好適である。 y 、 y' 、 y'' 、 y''' 、 z 、 z' 、 z'' 及び z''' は芳香族環に結合してい

る置換基の数を表し、 y 、 y' 、 z 及び z' は0～4の整数、 y'' 及び z'' は0～2の整数、 y''' 及び z''' は0～3の整数を示す。

該遷移金属化合物と、上記一般式(VII)～(XII)で表されるジオールとの反応生成物の一例としては、一般式(XIII)



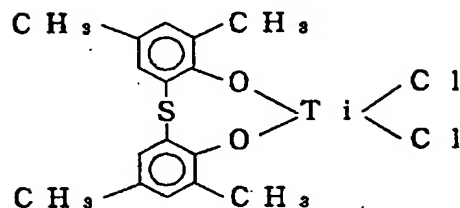
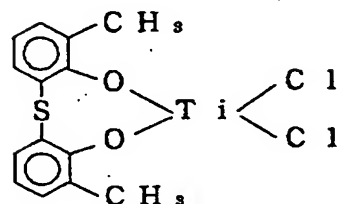
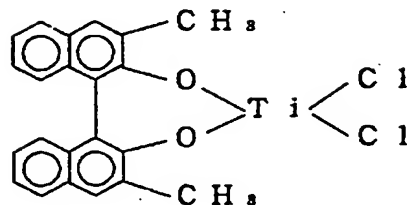
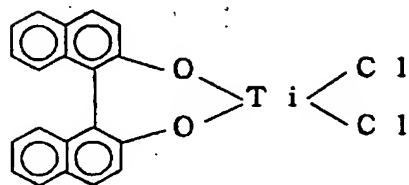
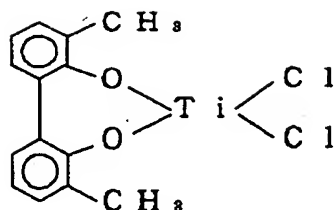
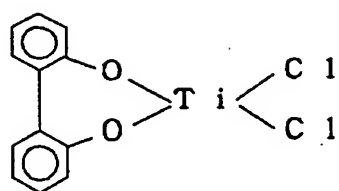
で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式(XIII)において、 M^1 は前記と同じ意味であり、 E^1 及び E^2 は炭素数1～20の炭化水素基で、 v 及び x はそれぞれ0又は1を示し、 E^1 及び E^2 は Y^4 を介して架橋構造を形成するものである。 E^3 及び E^4 は σ 結合性配位子、キレート性の配位子又はルイス塩基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。

v' 及び x' はそれぞれ0～2の整数〔 $v' + x'$ (M^1 の原子価－2)の整数〕を示す。 Y^4 は炭素数1～20の炭化水素基、 E^5 、 E^6 、 Y^5 、酸素原子又は硫黄原子を示し、 m は0～4の整数を示す。 E^5 及び E^6 は炭素数1～20の炭化水素基、 Y^5 は炭素原子又は硅素原子を示す。

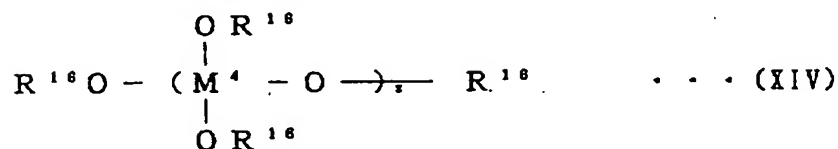
本発明のポリエチレンは各種の製造法により得られ、その方法は特に限定されないが、これら触媒と重合条件を選択することにより得られる。この際の触媒としては、アルコキシチタン化合物、又は配位子間に架橋の存在するチタン、ジルコニウム化合物が好適に用いられる。

上記一般式(XIII)で表される化合物の具体例としては、



などが挙げられる。

さらに、一般式 (XIV)



で表される化合物も包含する。

上記一般式 (XIV)において、R¹⁶は炭素数1～20のアルキル基若しくはアシル基、炭素数6～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示し、各R¹⁶は同一でも異なってもよい。M⁴は周期律表第3族、第4族又はランタノイド系列の金属元素を示し、zは2～20の整数を示す。

上記一般式 (XIV)で表される化合物の具体例としては、BuO

$[Zr(OBu)_2O]_4 - Bu$, $EtO[Zr(OEt)_2O]_4 - Et$, $iPrO[Zr(OiPr)_2O]_4 - iPr$, $nPrO[Zr(OnPr)_2O]_4 - nPr$, $BuO[Zr(OBu)_2O]_3 - Bu$, $BuO[Zr(OBu)_2O]_2 - Bu$ など、及びこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムなどに置換した化合物が挙げられる。なお、Buはブチル基、Etはエチル基、iPrはイソプロピル基、nPrはノルマルプロピル基を示す。

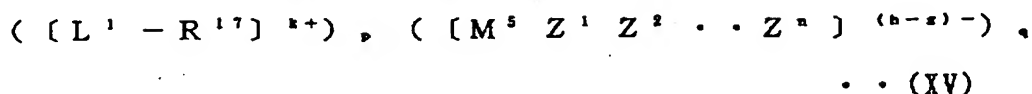
本発明のポリエチレンは各種の製造法により得られ、その方法は特に限定されないが、これら触媒と重合条件を選択することにより得られる。この際の触媒としては、アルコキシチタン化合物、又は配位子間に架橋の存在するチタン、ジルコニウム化合物が好適に用いられる。

本発明で用いる重合触媒においては、(A)成分の遷移金属化合物は、一種用いてもよいし、二種以上を組合せて用いてもよい。

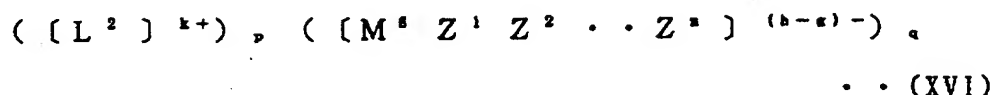
一方、該重合触媒において、(B)成分として用いられる、前記(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物からイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、(B-2)アルミノキサン及び(B-3)ルイス酸を例示することができる。

該(B-1)成分のイオン性化合物としては、前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物であればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合し

たアニオンとからなる化合物としては、一般式



又は



〔但し、 L^2 は M^7 , $R^{18} R^{19} M^8$, R^{20} , C 又は $R^{21} M^8$ である〕

〔式中、 L^1 はルイス塩基、 M^5 及び M^6 は、それぞれ周期律表の 5 族、6 族、7 族、8～10 族、11 族、12 族、13 族、14 族及び 15 族から選ばれる元素、好ましくは 13 族、14 族及び 15 族から選ばれる元素、 M^7 及び M^8 はそれぞれ周期律表の 3 族、4 族、5 族、6 族、7 族、8～10 族、1 族、11 族、2 族、12 族及び 17 族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^g$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1～20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1～20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^g$ はその 2 以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{17} は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{18} 及び R^{19} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{20} は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{21} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 g は M^5 , M^6 の原子価で 1～

7の整数、hは2～8の整数、kは $[L^1 - R^{17}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～7の整数、pは1以上の整数、 $q = (p \times k) / (h - g)$ である。)

で表される化合物である。

ここで、上記 L^1 で示されるルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類などが挙げられる。

また、 M^5 及び M^6 の具体例としては、B、Al、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB又はP、 M^7 の具体例としては、Li、Na、Ag、Cu、Br、Iなど、 M^8 の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Znなどが挙げられる。 $Z^1 \sim Z^8$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基；ジエチルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基としてフェノキシ基；2，6-ジメチルフェノキシ基；ナフチルオキシ基、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基；エチル基；n-プロピル基；イソプロピル基；n-ブチル基；n-オ

クチル基；2-エチルヘキシル基、炭素数6～20のアリール基；アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基；p-トリル基；ベンジル基；4-tert-ブチルフェニル基；2,6-ジメチルフェニル基；3,5-ジメチルフェニル基；2,4-ジメチルフェニル基；2,3-ジメチルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基；3,5-ジフルオロフェニル基；ペンタクロロフェニル基；3,4,5-トリフルオロフェニル基；ペンタフルオロフェニル基；3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基，トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素基が挙げられる。

R¹⁷, R²⁰の具体例としては、先に挙げたものと同様なものが挙げられる。R¹⁸及びR¹⁹の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基，ブチルシクロペンタジエニル基，ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1～6であり、置換されたアルキル基の数は1～5の整数である。

上記一般式(XV)，(XVI)の化合物の中では、M⁵，M⁶が硼素であるものが好ましい。一般式(XV)，(XVI)の化合物の中で、具体的には、下記のもの特に好適に使用できる。

例えば、一般式(XV)の化合物としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸ベンジル

トリ（*n*-ブチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム，テトラフェニル硼酸メチル（2-シアノピリジニウム），テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルメチルスルホニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ（*n*-ブチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸〔メチルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸〔ベンジルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルトリフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチル（*m*-ニトロアニリニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニルメチル）硼酸ジメチル（*p*-ブromoアニリニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ピリジニウム，テトラキ

ス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（p-シアノピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（N-メチルピリジニ
ウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（N-ベンジ
ルピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸
（2-シアノ-N-メチルピリジニウム），テトラキス（ペンタフ
ルオロフェニル）硼酸（4-シアノ-N-メチルピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（4-シアノ-N-ベ
ンジルピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼
酸トリメチルスルホニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）
硼酸ベンジルジメチルスルホニウム，テトラキス（ペンタフルオロ
フェニル）硼酸テトラフェニルホスホニウム，テトラキス（3，5
-ジトリフルオロメチルフェニル）硼酸ジメチルアニリウム，トリ
ス（ペンタフルオロフェニル）（p-トリフルオロメチルテトラフ
ルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム，トリス（ペンタフル
オロフェニル）（p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル）
硼酸トリエチルアンモニウム，トリス（ペンタフルオロフェニル）
（p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル）硼酸ピリジニ
ウム，トリス（ペンタフルオロフェニル）（p-トリフルオロメチ
ルテトラフルオロフェニル）硼酸（N-メチルピリジニウム），ト
リス（ペンタフルオロフェニル）（p-トリフルオロメチルテトラ
フルオロフェニル）硼酸（2-シアノ-N-メチルピリジニウム），
トリス（ペンタフルオロフェニル）（p-トリフルオロメチルテト
ラフルオロフェニル）硼酸（4-シアノ-N-ベンジルピリジニウ
ム），トリス（ペンタフルオロフェニル）（p-トリフルオロメチ
ルテトラフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，トリ
ス（ペンタフルオロフェニル）（2，3，5，6-テトラフルオロ

ピリジニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル)(2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸トリエチルアンモニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル)(2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸ピリジニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル)(2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル)(2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(2-シアノ-N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル)(2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(4-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル)(2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル)[3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル] 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-トリフルオロメチルフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリフェニル(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

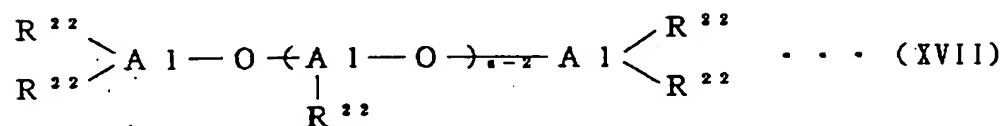
一方、一般式(XVI)の化合物としては、テトラフェニル硼酸フェロセニウムテトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸(テトラフェニルポリフィリンマンガニ), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸アセチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼

酸ホルミルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）
 硼酸シアノフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）
 硼酸銀，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テ
 トラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス
 （ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタ
 フルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルポルフィリンマンガン），
 テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルポル
 フィリン鉄クロリド），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼
 酸（テトラフェニルポルフィリン亜鉛），テトラフルオロ硼酸銀，
 ヘキサフルオロ砒素酸銀，ヘキサフルオロアンチモン酸銀などが挙
 げられる。

また、前記一般式（XV），（XVI）以外の化合物としては、例えば、
 トリス（ペタフルオロフェニル）硼素，トリス〔3，5-ジ（トリ
 フルオロメチル）フェニル〕硼素，トリフェニル硼素なども使用す
 ることができる。

この（B-1）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反
 応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよ
 く、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、該（A）成分の
 遷移金属化合物及び上記（B-1）成分のイオン性の錯体を形成す
 るイオン性化合物からなる成分がポリカチオン錯体であってもよい。

一方、（B-2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（XVII）



〔式中、 R^{22} はそれぞれ独立して炭素数1～20、好ましくは1～
 12のアルキル基，シクロアルキル基，アルケニル基，アリール基，
 アリールアルキル基などの炭化水素基、ハロゲン原子、より好まし

くはアルキル基、sは重合度を示し、通常3～50、好ましくは7～40の整数である。)

で表される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (XVIII)



〔式中、R²²及びsは、前記と同じである。〕

で表される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記一般式 (XVII) 及び (XVIII) の化合物の中で好ましいのは、重合度7以上のアルミノキサンである。この重合度7以上のアルミノキサン又はこれらの混合物を用いた場合には高い活性を得ることができる。また、一般式 (XVII) 及び (XVIII) で示されるアルミノキサンを水などの活性水素をもつ化合物で変性した通常の溶剤に不溶な変性アルミノキサンも好適に使用することができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に制限はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物の吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

さらに、(B-3)成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、

硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが好ましく用いられる。これらのルイス酸は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、該（Ｂ）触媒成分として、上記（Ｂ－１）成分、（Ｂ－２）成分、（Ｂ－３）成分をそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明で用いられる重合触媒においては、所望により、（Ｃ）成分として、一般式（XIX）



〔式中、 R^{23} は炭素数１～１０のアルキル基、 Q は水素原子、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン原子を示し、 r は１～３の整数である。〕

で表される有機アルミニウム化合物を用いることができる。

特に、（Ｂ）成分として（Ｂ－１）として示した（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物を用いる場合に、（Ｃ）有機アルミニウム化合物を併用することによって高い活性を得ることができる。

前記一般式（XIX）で表される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

次に、本発明においては、前記(A)、(B)及び所望に応じて用いられる(C)触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については、特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。

これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の無機担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグネシウム化合物やその錯塩、あるいは $\text{MgR}^{24}_i\text{X}^3_j$ で表される有機マグネシウム化合物などを挙げることもできる。ここで、 R^{24} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^3 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 i は0～2、 j は0～2である。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

ここで、用いられる担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は、通常1～300 μm 、好ましくは10～200

μm 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し高密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えば BET 法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第 60 巻、第 309 頁（1983 年）参照）。

さらに、上記担体は、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが望ましい。

担体に担持させる方法については特に制限はなく、従来慣用されている方法を用いることができる。

次に、本発明における各触媒成分の使用割合について説明する。触媒成分として（1）（A）成分と（B-1）成分とを用いる場合には、（A）成分／（B-1）成分モル比が $1/0.1 \sim 1/100$ 、好ましくは $1/0.5 \sim 1/10$ 、より好ましくは $1/1 \sim 1/5$ の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。（2）（A）成分と（B-1）成分と（C）成分とを用いる場合には、（A）成分／（B-1）成分モル比は前記（1）の場合と同様であるが、（A）成分／（C）成分モル比は $1/2000 \sim 1/1$ 、好ましくは $1/1000 \sim 1/5$ 、より好ましくは $1/500 \sim 1/10$ の範囲にあるのが望ましい。

また、(3) (A) 成分と (B-2) 成分とを用いる場合には、
 (A) 成分 / (B-2) 成分モル比が $1/20 \sim 1/10,000$ 、
 好ましくは $1/100 \sim 1/5,000$ 、より好ましくは $1/200$
 $\sim 1/2,000$ の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。

(4) (A) 成分と (B-2) 成分と (C) 成分とを用いる場合には、
 (A) 成分 / (B-2) 成分モル比は前記 (3) の場合と同様
 であるが、(A) 成分 / (C) 成分モル比は $1/2,000 \sim 1/1$ 、
 好ましくは $1/1,000 \sim 1/5$ 、より好ましくは $1/500 \sim 1$
 $/10$ の範囲にあるのが望ましい。

さらに、(5) (A) 成分と (B-3) 成分とを用いる場合には、
 (A) 成分 / (B-3) 成分モル比が $1/0.1 \sim 1/2,000$ 、好
 ましくは $1/0.2 \sim 1/1,000$ 、より好ましくは $1/0.5 \sim 1/$
 500 の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。(6)

(A) 成分と (B-3) 成分と (C) 成分とを用いる場合には、
 (A) 成分 / (B-3) 成分モル比は前記 (5) の場合と同様であ
 るが、(A) 成分 / (C) 成分モル比は $1/2,000 \sim 1/1$ 、好
 ましくは $1/1,000 \sim 1/5$ 、より好ましくは $1/500 \sim 1/$
 10 の範囲にあるのが望ましい。

さらに、本発明においては、重合触媒として、前記 (A) 成分の
 遷移金属化合物で、周期律表 3 族～10 族に属する金属又はランタ
 ノイド系列の金属、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、
 クロム、バナジウム、ランタノイド系列の金属を含む化合物の中か
 ら、(a) モノマー仕込組成 [オクテン-1 / (エチレン+オクテ
 ン-1) モル比 [M]] と、生成共重合体の結晶化エンタルピー
 (ΔH) と融点 (T_m) との積との関係が、式

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 21,600 [M]^{0.56}$$

を満足する遷移金属化合物〔ただし、該（a）成分とアルミノキサンを用いた重合条件で〕と、（b）エチレンの単独重合において、末端ビニル基を形成する遷移金属化合物〔ただし、該（b）成分とアルミノキサンを用いた重合条件で〕とを選び、さらに前記（B）成分の中から、（c）該（a）成分及び（b）成分又はそれらの派生物からイオン性の錯体を形成しうる化合物を選び、これらの（a）成分、（b）成分及び（c）成分とから構成される触媒の存在下、エチレンを単独重合させることにより、例えば、前記ポリエチレン〔1〕で示されるように、デカリン溶媒中、温度135℃で測定したハギンス定数（k）と極限粘度〔 η 〕とが、式

$$k \geq 0.2 + 0.074 \cdot 3 \times [\eta]$$

の関係を満たす非ニュートン性が改良された加工特性に優れるポリエチレンが効率よく得られる。

このような重合触媒を用いる場合も、前述したように、所望に応じ前記（C）成分の有機アルミニウム化合物を併用してもよいし、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いてもよい。また、（a）成分と（b）成分との使用比率は、それぞれの成分の単独触媒活性により異なり、一概に決めることはできないが、（a）成分の割合を増加すると、非ニュートン性の高いポリエチレンが得られる。一般的には、（a）成分／（b）成分モル比は、1／1.000～1.000／1、好ましくは1／500～500／1、より好ましくは1／300～300／1の範囲で選ばれる。

上記（a）成分の遷移金属化合物は、共重合性がある特定の範囲にある触媒成分であり、一方（b）成分の遷移金属化合物は、末端ビニル基を生成させる触媒成分である。このような二種の遷移金属化合物を組み合わせて用いることにより、非ニュートン性を有する

ポリエチレンが得られる。該ポリエチレンが非ニュートン性を有するのは、おそらく長鎖分岐の存在によるものと思われ、また、分岐の生成機構からみて、本系では単なるくし型ポリマーが生成するのではなく、分岐鎖にもさらに分岐が存在すると考えられる。

次に、上記触媒の末端ビニル基の生成及び共重合性について説明する。

(a) 末端ビニル基の生成

末端ビニル基の生成は、一般にはエチレン又はプロピレンの関与する重合系において、生長末端での β 水素、 β アルキル基の脱離連鎖移動により生成するといわれる。また、触媒が末端ビニル基を生成する能力を有するか否かは、(b)成分の遷移金属化合物とアルミノキサンを用いたエチレン重合を行うことにより生成した重合体を評価することにより可能である。ただし、その生成量が少ない場合、触媒濃度を上げ、モノマー濃度を低下するなどの低分子化の重合条件を採用する必要がある。

末端ビニル基の定量方法としては、IR測定で、 907 cm^{-1} に出る末端ビニル基のピークから、炭素100個当たりの末端ビニル基の数 n を、式

$$n = 0.114 \times A_{907} / (d \times T)$$

[A_{907} : 907 cm^{-1} の吸光度, d : 密度 ($\text{g}/\text{ミリリットル}$),
 T : 測定フィルムの厚み (mm)]

で求める方法を用いることができる。

このようにして求めた末端ビニル基の数の多いもの、すなわち、(b)成分の遷移金属化合物として好適に用いられるものは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロムなどの金属を含む化合物を挙げることができる。

(b) 共重合性

生成した末端ビニル基をエチレン又は他のモノマーと共重合させるには、高度の共重合性が要求される。特に高級 α -オレフィンの共重合性は、炭素数が増加し、分子量当たりのビニル基の割合が低下するに従って極端に低下することが一般的である。

本発明においては、モノマー組成比〔オクテン-1 / (エチレン + オクテン-1) モル比〔M〕〕と、生成共重合体の結晶化エンタルピー (ΔH) と融点 (T_m) との積の関係が、式

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 21,600 [M]^{0.56}$$

を満足する共重合系であることが必要であり、これを満足する (a) 成分の遷移金属化合物が用いられる。また、重合条件は (a) 成分の遷移金属化合物とアルミノキサンを用い共重合性に優れる条件を選定することにより評価される。

(上記式の関係を検証する方法)

結晶化エンタルピー (ΔH) は、次のようにして求める。すなわち、サンプルとして 190℃ の温度で熱プレスしたシートを用い、示差走査熱量計 (Perkin Elmer社製, DSC 7) を使用し、150℃ の温度で5分間熔融したのち、10℃/分の速度で-50℃まで降温し、この過程で観察される結晶化の発熱ピークより結晶化エンタルピー (ΔH) (単位: J/g) を算出する。

一方、共重合条件としては、(1) 常圧重合、加圧重合いずれでもよい、(2) エチレンのみ連続供給するバッチ重合でもよいし (ただし、モノマー転化率 20% 以下)、連続重合でもよい、(3) 重合温度は最大重合活性を示す温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内、又は実際の混合触媒系で非ニュートン性エチレン系重合体を製造する温度である、(4) 共重合反応の開始は、エチレンとモノマーとの組成比、全濃度が定常に達した後で行う、(5) 生成共重合体の分子量は、臨

界分子量以上であり、分子量の増加に従って、融点が上昇する領域での重合を行ってはいらない、(6) エチレン濃度、ガス状モノマー濃度は、用いる重合溶媒に一定温度で溶解飽和した重量より算出する、(7) 気相重合においては、分圧又はモノマー供給比より、モノマー仕込み組成比を算出する、(8) エチレン又はガス状モノマーの拡散律速により、系内のモノマー組成がずれる重合条件は不可である、(9) エチレンの重合による消費がない状態で重合を継続しない、(10) 各触媒成分のモル比は、(a) 遷移金属化合物／アルミノキサン＝1／100～1／2,000の範囲がよい、などである。

生成するエチレン系重合体の ΔH と融点(T_m)との積とモノマー仕込組成比 M との関係は、式

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 21,600 [M]^{0.56}$$

を満たすことが必要で、 ΔH と融点(T_m)との積がこの範囲より大きい場合、(a) 遷移金属化合物は好ましい共重合性を示さない。

なお、この関係は、好ましくは

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 22,000 [M]^{0.53}$$

より好ましくは

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 23,000 [M]^{0.53}$$

さら好ましくは

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 24,000 [M]^{0.47}$$

さらにより好ましくは

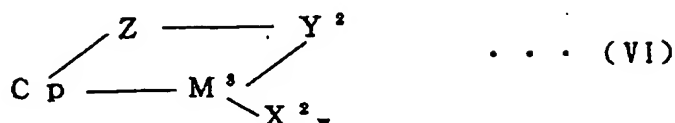
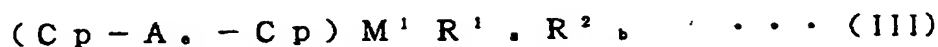
$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 26,000 [M]^{0.40}$$

最も好ましくは

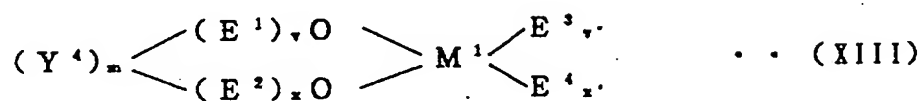
$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 27,000 [M]^{0.27}$$

である。

このような共重合性を示す (a) 触媒成分の遷移金属化合物の好ましいものとしては、一般式



及び



で表される化合物 (式中、Cp, A, E, E¹, E², E³, E⁴, M¹, M³, X², Y², Y⁴, Z, R¹ ~ R³, a, b, c, e, w, m, v, v', x 及び x' は、前記と同じ意味である。)、さらにに好ましいものとしては、これらの中でチタン化合物、ジルコニウム化合物及びバナジウム化合物である。中でも (VI) 式又は (III) 式で表される化合物が、高い重合活性を有することとあわせて特に好ましい。

上記触媒を用いる重合方法としては、(a) 触媒成分、(b) 触媒成分及び (c) 触媒成分の共存下、一段重合を行ってもよいし、次に示すように 2 段重合を行ってもよい。すなわち、(b) 成分及び (c) 成分で構成される触媒系において、エチレンの単独重合を行い、実質上重合体が生成したのち、(a) 触媒成分を加えて引き続き重合を行う。この方法によって分子量分布の制御が可能になり、さらに分岐度分布を変えることができる。したがって、広い範囲の要求物性に対応した分子デザインが可能となる。さらに、2 段重合においては、生成ポリエチレンの炭素-炭素不飽和結合量が低下し、熱安定性の向上したポリエチレンを提供することができる。一方、

1 段重合で得られたポリエチレンは、比較的不飽和基量が高く、化学変性エチレン系重合体の基材として好適である。

本発明において、ポリエチレンを製造する際の重合形式については特に制限はなく、不活性炭化水素などを用いる溶媒重合法（懸濁重合、溶液重合）又は実質上不活性炭化水素溶媒の存在しない条件で重合する塊状重合法、気相重合法も利用できる。

重合に際して使用される炭化水素系溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、二塩化エチレン、クロロベンゼンなどの塩素含有溶媒などが挙げられる。

重合温度としては、 $-100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力としては、常圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2$ で行うのが一般的であるが、好ましくは $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、常圧 $\sim 50\text{ kg/cm}^2$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、常圧 $\sim 20\text{ kg/cm}^2$ の範囲である。

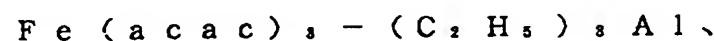
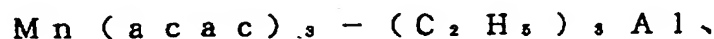
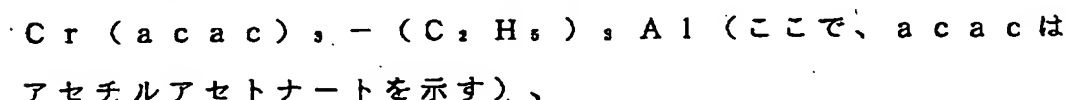
得られる重合体の分子量制御は、通常用いられる方法によって行えばよい。例えば、①水素、②温度、③モノマー濃度、④触媒濃度などで制御することができる。

また、前記で得られたポリエチレンの水素化処理に使用される水素化触媒としては、前記詳述したものその他、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されている触媒であれば使用可能であり、特に制限されないが、例えば、次のようなものを挙げることができる。

不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金又はこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンな

どの担体に担持させた固体触媒、例えば、ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナなどを挙げる事ができる。また、ニッケル系触媒としては、ラネーニッケル触媒など、白金系触媒では、酸化白金触媒、白金黒などを挙げる事ができる。均一系触媒としては、周期律表 8 ～ 10 族の金属を基体とするもの、例えばナフテン酸コバルト／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウムなどの Ni, Co 化合物と周期律表 1, 2, 3 族から選ばれる金属の有機金属化合物からなるもの、又は Rh 化合物などを挙げる事ができる。

また、エム・एस・サロアン (M. S. Saloan) らが開示しているチーグラー系水素化触媒 (J. Am. Chem. Soc., 85, 4014 (1983)) も有効に使用できる。これらの触媒としては、例えば、次のようなものを挙げる事ができる。



水素化処理における触媒の使用量については、ポリエチレン中の

残存不飽和基含量と水素化触媒成分とのモル比が $10^1 : 1 \sim 10^2 : 1$ 、好ましくは $10^2 : 1 \sim 10^3 : 1$ の範囲にあるように選ぶのが望ましい。

また、水素の張り込み圧力は、常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲が望ましい。さらに、反応温度は、重合工程で得られたポリエチレンが分解しない範囲で高い方が好ましく、通常 $-100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で選ばれる。

更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

(1) メチルアルミノキサン (MAO) の調製

アルゴン置換した内容積 500 ミリリットルのガラス製容器に、トルエン 200 ミリリットル、硫酸銅 5 水塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 17.8 g (71 ミリモル) 及びトリメチルアルミニウム 24 ミリリットル (250 ミリモル) を入れ、 40°C で 8 時間反応させた。

その後、固体成分を除去して得られた溶液から、更にトルエンを減圧留去して触媒生成物 (メチルアルミノキサン) 6.7 g を得た。

(2) 触媒成分の調製

100 ミリリットルのナスフラスコを乾燥、窒素置換したのち、トルエン 30 ミリリットル、 n -ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.66 モル/リットル) 3.6 ミリリットルを入れ、 -78°C に冷却した。これにシクロペンタノール 0.56 g を滴下し、その後 60 分間を要して -50°C に昇温した。

次いで、これにペンタメチルシクロペンタジエントリクロリドチタニウムのトルエン溶液 (0.0769 モル/リットル) 2.6 ミリリ

ットルを60分間かけて滴下した。さらに、 -25°C まで昇温し、120分間反応を行ったのち、 20°C に昇温し、24時間放置した。反応溶液は淡黄色であり、下部に塩化リチウムの白色沈澱を生成した。

(3) エチレンの重合

攪拌装置付きの1リットルフラスコに、窒素雰囲気下にトルエン300ミリリットル及び上記(1)で調製したメチルアルミノキサン60ミリモルを添加した。これを 60°C に昇温し、常圧流通条件でエチレンガスを導入した。これに、上記(2)で調製した触媒成分の溶液部分のみ6.0ミリリットルを投入した。

60°C に反応温度を制御し、連続的にエチレンを供給しながら、120分間重合を実施した。重合終了後、多量のメタノールに投入し、洗浄後、減圧乾燥によって、ポリエチレン8.5gを得た。

(4) ポリエチレンの評価

(a) ハギンス定数の測定

上記(3)で得られたポリエチレン0.1005gをデカリン17.996gに分散し、 135°C で溶解した。デカリンの 135°C での密度を 0.79055g/ミリリットル として得られるポリマー濃度は 0.4415g/デシリットル であった。

これをウベローデ型粘度計に移しかえ、 135°C の恒温に達したのち、測定を開始した。6回測定し、その平均値は還元粘度で 3.043デシリットル/g であった。

さらに、この粘度測定を、上記ポリマー濃度を母液とし、デカリンで希釈しながら同様の方法により還元粘度を測定した。ポリマー濃度〔c〕と還元粘度との関係を第3図に示す。

以上5点より求めたハギンス定数は、0.412であり、極限粘度

$[\eta]$ は 2.18 デシリットル/g であった。また、その相関係数は 0.999 であった。

また、同一極限粘度 $[\eta]$ の HDPE とのハギンス定数の比は、1.14 であった。

(b) NMR による測定

^{13}C -NMR (100 MHz, 測定温度 130°C, 溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (モル比 8/2)) の測定を行った。その結果、エチル分岐のメチル基 11.14 ppm の吸収は存在しなかった。しかし、ポリマー鎖にメチレン炭素 38~39 ppm、メチレン炭素 34~36 ppm、メチル基 13.8~14.1 ppm が存在することからみて、長鎖分岐が存在するものと考えられる。また、8.15 ppm に吸収が認められないことから、四級炭素は存在しないことが分かる。

さらに、29.57 ppm にブチル分岐に基づく吸収が認められた。スペクトルチャートを第 4 図に示す。

(c) 熱的挙動の評価

190°C で熱プレスして得られたシートをサンプルとして用い、Perkin Elmer 社製 DSC 7 示差走査熱量計により測定した。150°C で 5 分間溶融したのち、10°C/分の速度で -50°C まで降温し、この過程で観察される結晶化の発熱ピークより、結晶化エンタルピー (ΔH) を算出した。また、さらに 10°C/分の速度で昇温し、この過程でみられる吸熱ピークより融点 (T_m) を求めた。

その結果、結晶化エンタルピー (ΔH) は 5 J/g, 融点 (T_m) は 121°C であった。

(d) 密度の測定

190°C で熱プレスして成形した試料を用い、密度勾配管法によ

り測定した。その結果、密度は 0.887 g/cm^3 であった。また、試料のアニーリング処理は実施しなかった。

(e) 末端ビニル基の測定

厚さ $100 \mu\text{m}$ のプレスシートを作成し、透過赤外線吸収スペクトルを測定した。 907 cm^{-1} 付近の末端ビニル基に基づく吸光度(A_{907})とフィルム厚(t)、樹脂密度(d)より、次式

$$n = 0.114 A_{907} / [d \cdot t]$$

〔ただし、 $d : \text{g/cm}^3$, $t : \text{mm}$, n : 炭素 100 個当たりのビニル基個数〕

に従って求めた。その結果、末端ビニル基量は 0.2 個/ $1,000$ 炭素であった。

(f) 分子量分布の測定

装置 : ウォーターズ ALC/GPC150C, カラム : 東ソー製, TSK HM+GMH6 \times 2, 溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン, 温度 : 135°C , 流量 : 1 ミリリットル/分 の条件にてGPC法により、ポリエチレン換算で分子量の測定を行った。その結果、重量平均分子量(M_w)は $258,000$, 数平均分子量(M_n)は $14,700$ であり、 M_w/M_n は 17.6 であった。

(g) 熔融流動の活性化エネルギー(E_a)の測定

装置としてRheometrics社製, RMS E-605を用い、以下の方法に従って熔融流動の活性化エネルギー(E_a)を測定した。すなわち、測定温度 150°C , 170°C , 190°C , 210°C , 230°C における動的粘弾性の周波数依存性($10^{-2} \sim 10^2 \text{ rad/sec}$)を測定し、 170°C を基準温度にして、温度・時間換算則を用いそれぞれの温度における G' , G'' のシフトファクターと絶対温度の逆数からアレニウス式により、活性化エネルギー(E_a)

を算出した。

その結果、活性化エネルギー (E_a) は 12.1 kcal/mol であった。なお、HDPE の E_a は 6.3 kcal/mol である [「ポリマー・エンジニアリング・サイエンス (Polym. Eng. Sci.)」第8巻, 第235頁 (1968年)]。

実施例 2

ステンレス製オートクレーブに、窒素気流下にトルエン 400 ミリリットル, トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル及び実施例 1-(1) で調製したメチルアルミノキサン 10 ミリモルを添加し、70℃まで昇温した。これに、実施例 1 (2) で調製した触媒成分の溶液部分を 1.5 ミリリットル添加し、エチレンを $6 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ の圧で連続的に 10 分間供給してエチレンの重合を実施した。

重合終了後、エチレンを脱圧したのち、重合体を多量のメタノールに投入し、洗浄, 乾燥してポリエチレン 3.6 g を得た。

実施例 1, 2 で得られたポリエチレンについては、フィルムを作製し、引張試験をおこなった。その結果を第 2 表に示す。また、評価結果を第 3 表に示す。

第 2 表

	弾性率 (kg/cm^2)	破断強度 (kg/cm^2)	破断伸び (%)
実施例 1	360	100	470
実施例 2	9,000	230	1,030

実施例 3

実施例 2 において、エチレン供給圧力を $7.5 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ とした以外は、実施例 2 と同様に実施したところ、ポリエチレン 8.5 g が得られた。得られたポリエチレンの評価結果を第 3 表に示す。ま

た得られたポリエチレンの ^{13}C -NMRスペクトルを第5図に示す。

第 3 表

	実施例 2	実施例 3
ハギンス定数 (相関係数)	0.799 (0.999)	0.504 (0.999)
^{13}C -NMR	8.15 ppm、 11.14ppmに 吸収なし 29.57ppmに 吸収あり	8.15 ppm、 11.14ppmに 吸収なし 29.57ppmに 吸収あり
融点 (°C)	124.0	125.2
結晶化エンタルピー (J/g)	191.2	200.2
密度 (g / cm^3)	0.957	0.958
末端ビニル基 (個/1000 炭素)	4.5	3.7
M_w / M_n ¹⁾	21.6	30.7
極限粘度 $[\eta]$ (dl / g)	1.07	1.20
k / k' ²⁾	2.75	1.71
熔融流動の活性化エネルギー	11.5	11.2

熔融流動の活性化エネルギー: kcal / モル)

注 1) M_w / M_n = 重量平均分子量 / 数平均分子量

2) 同一 $[\eta]$ の HDPE とのハギンス定数の比

実施例 4

実施例 2 で得られたポリエチレンを、デカリン溶媒中において、温度 140°C、ポリエチレン濃度 9 重量%、水素圧分 30 kg / cm^2 G、カーボン担持ルテニウム触媒 (Ru 含有量 5 重量%) 濃度 4 重量%、反応時間 6 時間の条件下にて水素添加したのち、得られた重合体を反応溶液より単離した。

この重合体を用いて、厚さ 300 μm のプレスシートを作成し、

赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 $885 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在する不飽和基の吸収は認められなかった。

実施例 5

(1) 触媒成分の調製

実施例 1 - (2) と同様にしてチタニウム触媒成分を調製した。

(2) エチレンの重合

ステンレス製オートクレープに、窒素気流下にトルエン 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 4 ミリモル、ホウ素化合物 $[\text{Me}_2\text{PhNH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 0.4 ミリモル及び上記 (1) で調製したチタニウム触媒成分をチタン量で 0.05 ミリモル投入し、 30°C まで昇温した。これに、エチレンを連続的に 60 分間供給してエチレンの重合を実施した。

重合終了後、重合体を多量のメタノールに投入し、洗浄、乾燥してポリエチレン 5.0 g を得た。得られたポリエチレンの評価方法及び結果を以下に示す。また、重合条件と評価結果を第 4 表、第 5 表に示す。

(3) ポリエチレンの評価

(a) NMR による測定

^1H -NMR (400 MHz , 測定温度 130°C , 溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (モル比 8/2)) の測定を行った。その結果 $0.8 \sim 1.0 \text{ ppm}$ のメチル基の吸収と $1.2 \sim 1.4 \text{ ppm}$ のメチレン基との吸収の積分値から求めた $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ モル比は 0.007 であった。また、同様に ^{13}C -NMR の測定を行ったところ、LDPE に認められる四級炭素近傍のメチル基 8.15 ppm に吸収は存在しなかった。

(b) 熱的挙動の評価

190℃で熱プレスして得られたシートをサンプルとして用い、Perkin Elmer社製DSC7示差走査熱量計により、測定した。150℃で5分間熔融したのち、10℃/分の速度で-50℃まで降温し、さらに10℃/分の速度で昇温し、この過程でみられる吸熱ピークより融点(T_m)を求めた。

その結果、融点(T_m)は131.1℃であった。

(c) 密度の測定

実施例1-(4)-(d)と同様にして測定したところ、密度は0.945 g/cm³であった。また、試料のアニーリング処理は実施しなかった。

(d) 分子量分布の測定

実施例1-(4)-(f)と同様にして測定したところ、重量平均分子量(M_w)は210,000、数平均分子量(M_n)は46,600であり、 M_w/M_n 比は4.5であった。

(e) 溶媒流動の活性化エネルギー(E_a)の測定

実施例1-(4)-(g)と同様にして測定したところ、活性化エネルギー(E_a)は12.5 kcal/molであった。

実施例6

(1) メチルアルミノキサンの(MAO)の調製

実施例1-(1)と同様にして触媒生成物(メチルアルミノキサン)6.7gを得たのち、これを120℃、減圧下で10時間熱処理を実施し、トルエンに溶解分散した。

(2) 触媒成分の調製

実施例1-(2)において、シクロペンタノールに代えてイソプロパノール0.38gを用いたこと以外は、実施例1-(2)と同様にして触媒成分を調製した。

(3) エチレンの重合

実施例 5 - (2) と同様の方法で第 4 表に示す条件でポリエチレンを製造した。重合条件と評価結果を第 4 表、第 5 表に示す。

実施例 7 及び 8

第 4 表に示す条件でエチレンの重合を行い、ポリエチレンを製造し、その評価を行った。結果を第 5 表に示す。

第 4 表-1

	TiCl ₄ (ml)	TIBA (mmol)	[B] (mmol)	MAO (mmol)	遷移金属成分	
					種 類	mmol
実施例 5	200	4	0.4	—	チタン成分 (I)	0.2
実施例 6	300	—	—	60	チタン成分 (II)	0.3
実施例 7	300	—	—	60	チタン成分 (II) ジルコニウム成分	0.3 0.001
実施例 8	300	—	—	60	チタン成分 (II) ジルコニウム成分	0.3 0.002

第 4 表-2

	エチレン圧 (kg/cm ² G)	温 度 (°C)	時 間 (分)	収 量 (g)
実施例 5	流 通	30	60	5.0
実施例 6	流 通	60	60	8.4
実施例 7	流 通	60	60	20.7
実施例 8	流 通	60	60	29.5

(注) [B] : [Me, PhNH] [B(C₆F₅)₂]

チタン成分 [I] : 実施例 5 - (1) で調製した触媒

チタン成分 [II] : 実施例 6 - (1) で調製した触媒

ジルコニウム成分 : Et [Ind]₂ ZrCl₂

第 5 表 - 1

	密度 (g/cm ³)	分岐度	重量平均 分子量 [M _w]	分子量分布 [M _w /M _n]
実施例 5	0.945	0.007	210,000	4.5
実施例 6	0.890	0.062	265,000	2.9
実施例 7	0.922	0.045	178,000	2.2
実施例 8	0.935	0.017	165,000	2.2

(注) 分岐度 : ¹H-NMRより算出した [CH₃/CH₂] モル比

第 5 表 - 2

	溶融流動の活性化エネルギー [E _a] (kcal/mol)	融点 (°C)
実施例 5	12.5	131.1
実施例 6	12.5	125.9
実施例 7	12.0	117.9
実施例 8	11.8	123.0

実施例 9

実施例 7 で得られたポリエチレンを、デカリン溶媒中において、温度 140 °C、ポリエチレン濃度 9 重量%、水素圧分 30 kg/cm² G、カーボン担持ルテニウム触媒 (Ru 含有量 5 重量%) 濃

度 4 重量%, 反応時間 6 時間の条件下にて水素添加したのち、得られた重合体を反応溶液より単離した。

この重合体を用いて、厚さ 300 μm のプレスシートを作成し、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、885 \sim 970 cm^{-1} の範囲に存在する不飽和基の吸収は認められなかった。

また、密度、分子量、融点、流動活性化エネルギーは実施例 7 と同様であった。

比較例 1

第 6 表に示した条件でエチレン/オクテン-1 共重合体を製造し、重合条件と評価結果を第 6 表、第 7 表に示した。

第 6 表

	トルエン (ml)	MAO (mmol)	遷移金属成分 (mmol)	圧力 (kg/cm ² G)	温度 (°C)	時間 (分)	収量 (g)
比較例 1	400	3	チタン成分(III) 1	8	80	20	57.5

(注)

オクテン-1 : 40 ml

チタン成分〔III〕 : (第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド

第 7 表

	密度 (g/cm ³)	分岐度	重量平均 分子量 [Mw]	分子量分布 [Mw/Mn]	溶融流動の活性 化エネルギー [Ea] (kcal/mol)	融点 (°C)
比較例 1	0.868	0.052	230,000	9.9	7.5	56.4

実施例 10

(1) メチルアルミノキサンの (MAO) の調製

実施例 1 - (1) と同様にして触媒生成物 (メチルアルミノキサン) 6.7 g を得た。

(2) チタニウム触媒成分の調製

実施例 1 - (2) と同様にしてチタニウム触媒成分を調製した。

(3) 触媒成分の調製

50 ミリリットルのフラスコを乾燥窒素置換したのち、トルエン 20 ミリリットル、上記 (2) で調製したチタニウム触媒成分 0.1 ミリモル、(第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド 0.02 ミリモルを仕込み、25℃で攪拌した。これに、上記 (1) で調製したメチルアルミノキサン 0.6 ミリモルを加え、2 時間反応させた。

この反応物を触媒成分として用いた。

(4) ポリエチレンの製造

1 リットル容のステンレス製耐圧オートクレープに、トルエン 600 ミリリットル、上記 (1) で調製したメチルアルミノキサン 1.5 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 0.3 ミリモルを仕込み、90℃に昇温したのち、上記 (3) で調製した触媒成分をチタニウム換算で 0.036 ミリモル加えた。

次いで、これに、エチレンを 3.2 kg/cm² G の圧力で連続的に導入し、60 分間重合反応を行った。

重合反応終了後、脱圧してポリエチレンを回収し、メタノールで洗浄したのち、乾燥してポリエチレン 35 g を得た。

(5) ポリエチレンの評価

(a) 密度の測定

実施例 1 - (4) - (d) と同様にして測定したところ、密度は 0.928 g/cm³ であった。また、試料のアニーリング処理は実

施しなかった。

(b) 分子量分布の測定

実施例 1 - (4) - (f) と同様にして測定したところ、重量平均分子量 (M_w) は 85,000, 数平均分子量 (M_n) は 25,000 であり、 M_w/M_n は 3.4 であった。

(c) 熔融流動の活性化エネルギー (E_a) の測定

実施例 1 - (4) - (g) と同様にして測定したところ、活性化エネルギー (E_a) は 12.1 kcal/mol であった。

(d) ダイスイェル比の測定

ダイスイェル比 (DR) は、東洋精機製作所製のキャピログラフを用いて、キャピラリーノズル〔直径 (D_o) = 1.275 mm, 長さ (L) = 51.03 mm, $L/D_o = 40$, 流入角 = 90° 〕より押出速度 1.5 mm/分 (剪断速度 10 sec^{-1})、温度 190°C の条件で押出して得られたストランドの直径 (D_i , mm) を求め、この直径をキャピラリーノズル径で除し、 D_i/D_o として算出した。

なお、ストランドの直径 (D_i) は、押出したストランド長 5 cm (ノズル出口から 5 cm の長さ) の中央部の径の長軸及び短軸を 5 個の試料についてそれぞれ測定し、その平均値で表した。

その結果、ダイスイェル比は 1.41 であった。

(e) NMR による測定

^{13}C -NMR の測定を行ったところ、LDPE に認められる四級炭素近傍のメチル基 8.15 ppm に吸収は存在しなかった。

実施例 11

(1) チタニウム触媒成分の調製

100 ミリリットルのナスフラスコを乾燥、窒素置換したのち、トルエン 30 ミリリットル、 n -ブチルリチウムのヘキサン溶液

(1.66 モル／リットル) 3.6 ミリリットルを入れ、 -78°C に冷却した。これに *n*-ブタノール 0.49 g を滴下し、その後 60 分間を要して -50°C に昇温した。

次いで、これにペンタメチルシクロペンタジエントリクロリドチタニウムのトルエン溶液 (0.0769 モル／リットル) 26 ミリリットルを 60 分間かけて滴下した。さらに、 -25°C まで昇温し、120 分間反応を行ったのち、 20°C に昇温し、24 時間放置した。

反応溶液は淡黄色であり、下部に塩化リチウムの白色沈澱を生成した。

(2) 触媒成分の調製

実施例 10-(3) に於て、実施例 10-(2) で得られたチタニウム触媒成分の代わりに上記 (1) で得られたチタニウム触媒成分 0.25 ミリモルを用い、かつ (第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド 0.01 ミリモル、メチルアルミノキサラン 0.8 ミリモルを用いた以外は、実施例 10-(3) と同様にして触媒成分を調製した。

(3) ポリエチレンの製造

実施例 10-(4) と同様の方法で第 8 表に示す条件でポリエチレンを製造した。その結果を第 8 表に示す。

比較例 2

第 8 表に示す条件でポリエチレンを製造した。その結果を第 8 表に示す。

第 8 表-1

	トルエン (ml)	MAO (mmol)	触媒 (mmol)	温度 (℃)	エチレン (kg/cm ² G)	時間 (分)	収量 (g)
実施例11	400	30	0.26	90	3	60	45.9
比較例2	400	10	0.01	150	8	30	42.7

MAO：メチルアルミノキサン

実施例11の触媒：実施例11-(2)で製造した触媒成分

比較例2の触媒：(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド

第 8 表-2

	密度 (g/cm ³)	重量平均 分子量 [M _w]	分子量分布 [M _w /M _n]	熔融流動の活性 化エネルギー [E _a] (kcal/mol)	ダイス比 [D ₂]
実施例11	0.912	60,000	3.7	12.5	1.35
比較例2	0.962	71,400	3.4	11.5	1.06

(注) 実施例11, 比較例2共、¹³C-NMR測定結果、8.15

ppmに吸収なし

実施例12

実施例10で得られたポリエチレンを、デカリン溶媒中において、温度140℃、ポリエチレン濃度9重量%、水素圧分30kg/cm²G、カーボン担持ルテニウム触媒(Ru含有量5重量%)濃度4重量%、反応時間6時間の条件下にて水素添加したのち、得られた重合体を反応溶液より単離した。

この共重合体を用いて、厚さ300μmのプレスシートを作成し、

赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 $885 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在する不飽和基の吸収は認められなかった。

また、密度、分子量、融点、流動活性化エネルギーは実施例 10と同様であった。

実施例 13

(1) メチルアルミノキサン (MAO) の調製

実施例 1-(1)と同様にして、触媒生成物(メチルアルミノキサン) 6.7 gを得た。

(2) 触媒成分の調製

実施例 11-(1)と同様にしてチタニウム触媒成分を調製した。

(3) エチレンの重合

攪拌装置付きの 1 リットルフラスコに、窒素雰囲気下にトルエン 300 ミリリットル及び上記(1)で調製したメチルアルミノキサン 30 ミリモルを添加した。これを 60°C に昇温し、常圧流通条件でエチレンガスを導入した。これに、上記(2)で調製した触媒成分の溶液部分のみ 6.0 ミリリットル(0.2 ミリモル)を投入した。

60°C に反応温度を制御し、連続的にエチレンを供給しながら、120 分間重合を実施した。重合終了後、多量のメタノールに投入し、洗浄後、減圧乾燥によって、ポリエチレン 10.2 gを得た。

(4) ポリエチレンの評価

(a) 密度の測定

実施例 1-(4)-(d)と同様にして測定したところ、密度は 0.887 g/cm^3 であった。また、試料のアニーリング処理は実施しなかった。

(b) 分子量分布の測定

実施例 1-(4)-(f)と同様にして測定したところ、重量平

均分子量と数平均分子量との比 M_w/M_n は 3.05 であり、重量平均分子量 (M_w) は 114,000 であった。

(c) NMR による構造解析

^{13}C -NMR [測定温度 130℃, 溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (モル比 8/2)、100 MHz] の測定を行った。その結果、LDPE に認められる四級炭素近傍のメチル基 8.15 ppm に吸収は認められなかった。

(d) 熔融流動の活性化エネルギー (E_a) の測定

実施例 1-(4)-(g) と同様にして密度を測定したところ、活性化エネルギー (E_a) は 12.8 kcal/mol であった。

(e) 固体粘弾性の測定: β 分散ピーク (面積) の測定

① 一般にポリエチレンの固体粘弾性の温度分散を測定すると、その温度分散挙動の分散ピークとして、主に (イ) 結晶領域中の分子運動に起因する α 分散 (約 60℃ 付近) と、(ロ) 無定形領域における分岐点をも含めた主鎖のセグメント運動に起因するいわゆる主分散である β 分散 (約 -50 ~ -20℃ 付近) と、(ハ) 無定形領域又は結晶の不規則部分に起因した γ 分散 (約 -130 ~ -100℃ 付近) の 3 つが観測される。

ところで、主分散である β 分散は一般のエチレン単独重合体では観測されず、エチレン/ α -オレフィン共重合体や長鎖分岐を有するポリエチレンで観測できる。そこで、ここでは主分散である β 分散に着目して比較した。

② 試料の固体粘弾性は、レオメトリック社製の RSA-II 型を用いて、周波数 1 Hz、歪量 0.15% の条件で温度域 -150 ~ 200℃ における温度分散挙動から、貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'')、散逸率 ($\tan \delta$) を求めた (第 6 図参照)。

③ 第6図に示す固体粘弾性の温度分散挙動から、損失弾性率(E'')曲線の β 分散ピークを温度域($-100 \sim 0^\circ\text{C}$)を規定し、その面積をデジタイザーで読みとって図形計測プログラム(MEAS1)から求めた。この面積の大きさは、横軸の温度： $-150 \sim 100^\circ\text{C}$ 、縦軸の E' 、 E'' ： $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ (5 decay)の前記測定装置で得られたプロット図から算出した。その結果、 β 分散ピーク面積は23.1であった。

又、 β 分散ピーク温度は -56.5°C 、この温度での貯蔵弾性率(E')は $9.96 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 、損失弾性率(E'')は $2.1 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 、散逸率($\tan \delta$)は0.211の値であった。

実施例14、15及び比較例3、4

第9表に示す条件でエチレンの重合を行い、ポリエチレンを製造し、その評価を行った。結果を第10表に示す。又、固体粘弾性の測定値を第11表に示す。

第7図に、比較例3のポリエチレン(直鎖状ポリエチレン)の固体粘弾性の温度分散挙動を示す。

この図から分かるように主分散である β 分散ピークは観測されない。

第 9 表 - 1

	トルエン (ml)	MAO ¹⁾ (mmol)	遷移金属成分	
			種 類	(mmol)
実施例 14	100	20	チタニウム成分 ²⁾ ジルコニウム成分 ³⁾	0.1 0.00067
実施例 15	400	10	チタニウム成分 ²⁾ チタニウム成分 ⁴⁾	0.05 0.002
比較例 3	100	20	ジルコニウム成分 ³⁾	0.00067
比較例 4	400	10	チタニウム成分 ⁴⁾	0.002

第 9 表 - 2

	エチレン圧 (kg/cm ² G)	温 度 (℃)	時 間 (分)	収 量 (g)
実施例 14	流通常圧	60	70	15.4
実施例 15	6	70	60	59.6
比較例 3	流通常圧	60	70	13.2
比較例 4	6	70	60	25.0

(注) 1) MAO : 実施例 13 - (1) で調製したメチルアルミノキサン

2) 実施例 13 - (2) で調製したチタニウム触媒成分

3) エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリド

4) (第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド

第 10 表 - 1

	密 度 (g/cm ³)	重量平均 分子量 [M _w]	分子量分布 [M _w /M _n]	N M R 構造解析
実施例 14	0.889	258,000	5.0	A
実施例 15	0.925	148,500	2.9	A
比較例 3	0.960	232,000	6.9	A
比較例 4	0.958	86,000	3.0	A

第 10 表 - 2

	融 点 (℃)	溶融流動の活性化 エネルギー [E _a] (kcal/mol)	β 分散ピーク 面 積
実施例 14	70. 121	13.5	22.8
実施例 15	118.5	12.0	1.6
比較例 3	132.0	6.3	—
比較例 4	129.0	7.5	—

(注) A : 8.15 ppm に吸収なし

第 11 表

	β 分散 ピーク 温度 (℃)	貯蔵弾性率 (E') (dyne/cm ²)	損失弾性率 (E'') (dyne/cm ²)	散逸率 (tan δ)
実施例 14	-53.4	9.8 × 10 ⁹	1.95 × 10 ⁹	0.199
実施例 15	-11.6	1.14 × 10 ¹⁰	7.9 × 10 ⁸	0.07

実施例 16

(1) メチルアルミノキサラン (MAO) の調製

実施例 1 - (1) と同様にして、触媒生成物（メチルアルミノキサン）6.7 g を得た。

(2) 触媒成分の調製

実施例 1 - (2) と同様にしてチタニウム触媒成分を調製した。

(3) ポリエチレンの製法

1 リットル攪拌装置付き耐圧オートクレーブに窒素雰囲気下、トルエン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（2 モル／リットル）0.25 ミリリットルを添加し、20℃で5分間攪拌した。これに、上記（1）で調製したメチルアルミノキサン 10 ミリモルを加え、70℃に昇温した。これに、上記（2）で調製したチタン触媒成分 1.5 ミリリットル、（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド 2 マイクロモルを加え、エチレンを 6 kg / cm^3 G の分圧で供給し、重合を開始した。全圧を一定に保持し、70℃で30分間反応した。

(4) ポリエチレンの評価

(a) 熱的挙動の評価

実施例 1 - (4) - (c) と同様にして測定したところ、結晶化エンタルピー（ ΔH ）は 131 J / g、融点（ T_m ）は 118.5℃であった。

(b) 密度の測定

実施例 1 - (4) - (d) と同様にして測定したところ、密度は 0.925 / cm^3 であった。また、試料のアニーリング処理は実施しなかった。

(c) 分子量分布の測定

実施例 1 - (4) - (f) と同様にして求めたところ、重量平均

分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n は 2.85 であった。

(d) 極限粘度の測定

135℃のデカリン中における極限粘度を求めたところ、極限粘度 $[\eta]$ は 2.41 デシリットル/g であった。

なお、ポリエチレンの機械的物性を第12表に示す。

実施例 17

実施例 16-(3)において、実施例 16-(2)で調製したチタニウム触媒成分に代えてチタノセンジクロリド 0.01 ミリモルを用い、重合温度を 80℃ とし、かつエチレン供給圧力を 6.2 kg/cm² G とした以外は同様にしてポリエチレンを製造した。

機械的物性及び評価結果をそれぞれ第12表、第13表に示す。

実施例 18

1 リットル攪拌装置付き耐圧ガラスオートクレーブに、窒素雰囲気下、トルエン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (2 モル/リットル) 0.25 ミリリットルを添加し、20℃で5分間攪拌した。これに実施例 16-(1)で調製したメチルアルミノキサン 10 ミリモルを加え、70℃に昇温した。これに、チタノセンジクロリド 0.01 ミリモルを加えたのち、エチレンを 4 kg/cm² G で供給し、重合を開始した。全圧を一定に保持し、70℃で20分間重合を実施した。その後、70℃に保持しながら、脱圧し、注射器により重合反応物を一部抜き出し、メタノールに投入した。その結果、白色ポリマーの生成を確認した。

さらに、反応系に、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド 2 マイクロモルを添加し、エチレンを 6 kg/cm² G の分圧で供給し、全圧を一定に保持しながら、70℃で30分間重合を実施した。重

合終了後、実施例 16 - (3) と同様にしてポリマーを回収した。

機械的物性及び評価結果をそれぞれ第 12 表、第 13 表に示す。

実施例 19

実施例 16 - (3) において、アルミノキサンに代えて、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム 25 マイクロモルを、実施例 16 - (2) で調製したチタン化合物に代えてチタノセンジクロリド 0.01 ミリモルを用いた以外は、同様にしてポリエチレンを製造した。その結果を第 13 表に示す。

実施例 20

実施例 16 - (3) において、重合時間を 15 分間とし、その後、未反応エチレンを脱圧し、さらに窒素により残留エチレンを除去したのち、水素圧 $6 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で加圧し、そのまま 5 時間反応を行った。水素処理終了後、脱圧し、実施例 16 - (3) と同様にしてポリエチレンを得た。その結果を第 13 表に示す。

実施例 21

実施例 16 - (3) において、(第 3 級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリドに変えて、エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリド $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ 0.1 マイクロモルを用い、ポリエチレンを製造した。

機械的物性及び評価結果をそれぞれ第 12 表、第 13 表に示す。

比較例 5

実施例 16 - (3) において、実施例 16 - (2) で調製したチタン化合物を用いなくて、同様にしてポリエチレンを製造した。その結果を第 13 表に示す。

第 1 2 表

	弾性率 (kg/cm ²)	破断強度 (kg/cm ²)	破断伸び (%)
実施例 16	3,900	480	640
実施例 17	10,600	330	670
実施例 18	13,100	330	950
実施例 19	6,800	330	750

第 1 3 表 - 1

	収 量 (g)	融 点 (°C)	密 度 (g/cm ³)
実施例 16	45.7	118.5	0.925
実施例 17	46.0	135.0	0.952
実施例 18	37.0	132.3	0.958
実施例 19	18.4	133.6	0.945
実施例 20	22.9	118.3	0.924
実施例 21	45.6	127.2	0.940
比較例 5	30.8	138.0	0.962

第 13 表 - 2

	極限粘度 (dl / g)	分子量分布 Mw / Mn	ΔH (J / g)
実施例 16	2.41	2.85	131
実施例 17	1.98	3.23	208
実施例 18	2.80	12.1	211
実施例 19	1.77	12.1	196
実施例 20	2.41	2.84	131
実施例 21	1.44	3.24	178
比較例 5	2.92	2.33	189

重合体の評価 1

実施例 16 で得られたポリエチレンの溶融粘度 η の剪断速度 ω 依存性を以下の方法により求め、非ニュートン性を評価した。

装置として、レオメトリック社製：RMS E605 型を用い、190℃において、ひずみ量 10% で正弦波振動を与え動的粘弾性を測定した。結果を第 8 図に示す。

重合体の評価 2

実施例 16 ~ 21 及び比較例 5 のポリエチレンの希薄溶液状態下での粘度測定により、粘度式

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k [\eta]^2 c$$

より、ハギンス定数 k を求めた。

135℃、デカリン溶媒中にて、還元粘度 η_{sp}/c をポリマー濃度 C を変えて測定し、直線関係が認められる範囲において、5 点以上測定した。直線回帰の相関係数は 0.995 以上である。なお $[\eta]$ は極限粘度である。結果を第 14 表に示す。

第 1 4 表

	k
実施例 16	0.5 1 5
実施例 17	0.7 2 6
実施例 18	0.5 2 4
実施例 19	0.6 1 9
実施例 20	0.5 1 4
実施例 21	0.4 5 6
比較例 5	0.3 4 0

触媒の評価 1

実施例 16 のチタン系触媒及び実施例 17 のチタノセンジクロリドのエチレン重合性を、下記の条件により重合を実施して末端ビニル基の定量を行い、評価した。

実施例 16 のチタン系触媒

実施例 16 - (3) において、(第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドを用いずにポリエチレンを製造した。

実施例 17 のチタノセンジクロリド

実施例 17 において、(第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドを用いずにポリエチレンを製造した。

(末端ビニル基の測定)

厚さ 100 μm のプレスシートを作成し、透過赤外線吸収スペクトルを測定し、907 cm^{-1} 付近の末端ビニル基に基づく吸光度 (A_{907}) とフィルムの厚 (t)、樹脂密度 (d) より、式

$$n = 0.114 A_{907} / (d \cdot T)$$

〔d : g / ミリリットル, T : mm, n : 炭素 100 個当たりのビニル基の個数〕

に従い、n を求めた。

その結果、末端ビニル基量は、実施例 16 のチタン系触媒で 4.5 個 / 1.000 炭素であり、実施例 17 のチタノセンジクロリドで 0.04 個 / 1.000 炭素であった。

触媒の評価 2 (共重合性評価)

実施例 16 で用いた (第 3 級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド (I) 及び実施例 21 で用いたエチレンビスインデニルジルコニウムジクロリド (II) のエチレンとオクテン-1 の共重合を下記第 15 表に示す条件により行い、共重合体の結晶化エンタルピー (ΔH) と融点 (T_m) を測定した。No. 3 で得られた共重合体の示差走査熱量計の測定結果を降温時を第 9 図に、再昇温時を第 10 図にそれぞれ示す。

第 15 表-1

No.	トルエン (ml)	TIBA ¹⁾ (mmol)	MAO ²⁾ (mmol)	金属 化合物 (μ mol)	温度 (°C)	モノマー 仕込比 ³⁾ [M]	時間 (分)
1	4.00	0.5	1.0	(I) 2	70	0.231	10
2	4.00	0.5	1.0	(I) 2	80	0.248	10
3	4.00	0.5	1.0	(II) 0.2	70	0.231	10

第 15 表-2

	収 量 (g)	$T_m^{4)}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H^{5)}$ (J/g)	$\Delta H \cdot T_m$	一般式より算出した ⁶⁾ $\Delta H \cdot T_m$
1	16.5	93.6	75	7020	17492
2	19.2	90.4	61	5514	17107
3	29.3	116.5	130	15145	17492

1) TIBA : トリイソブチルアルミニウム

2) MAO : 実施例 16 - (1) で調製したメチルアルミノキサ
ン

3) 25 $^{\circ}\text{C}$ で400ミリリットルのトルエンと7.15gのオクテ
ン-1の混合溶媒に重合温度で溶解したエチレン重量より算
出。

4) T_m : 融点, 実施例 16 - (4) と同様にして測定

5) ΔH : 結晶化エンタルピー, 実施例 16 - (4) と同様にし
て測定

6) $\Delta H \cdot T_m = 27.000 - 21.600 [M]^{0.56}$ より算出

なお、共重合方法は、実施例 16 - (3) に準じて実施したが、
(I) 及び (II) の金属化合物は、重合温度でエチレンを飽和状態
まで溶解したのち添加し、重合を開始した。

具体的には、以下の装置、方法により評価した。

すなわち、重合反応装置として、容量1.76リットル、内径11
4mmの耐圧ステンレス製オートクレーブを用いた。このオートク
レーブは攪拌装置としてアンカー翼（厚さ：1.5mm）を有し、翼

端と反応器内壁との間隔が最も近い所で17mmであり、翼片面の面積は、ほぼ13cm²であった。また、溶媒存在下、静止状態で翼面積の70%以上が溶媒中に浸漬した状態に固定して用いた。

評価方法としては、上記オートクレーブを十分に乾燥した後、室温、窒素雰囲気下、乾燥トルエン（水分5ppm以下）400ミリリットル（25℃での容量）を投入し、オクテン-1（水分5ppm以下）を重量で規定量投入した。更に触媒成分として、有機金属化合物（例えば、アルミノキサン、アルキルアルミニウム等）を投入した。その後、3分間、室温で攪拌した。またその後、重合温度まで密閉状態で上昇し、圧力が一定に達したのち、エチレンを導入した。更にエチレンの供給を停止し、圧力降下のないことをもって、飽和状態の確認を行った。このときの攪拌速度は500回転/分で一定にした。共重合の開始は、この状態を保持しながら、他触媒成分を注入することによって行った。

共重合開始後は、エチレン流量が3ノルマルリッター/分以下で規定圧力に制御され、かつ温度制御範囲が、重合設定温度±2℃にあることが必要である。

このような状態で制御されない場合は、触媒量を変更することにより再度評価する必要がある。

一定時間共重合を実施したのち、エチレンの供給を停止し、ただちに、脱圧により未反応エチレンを除去後、メタノールにより失活を行った。

なお、触媒成分中の溶媒の全量は、重合溶媒トルエンとオクテン-1の総容量に対して、1%以下となるように調節した。

実施例 2 2

エチレン・ブテン-1共重合体（密度0.922g/cm³）80

重量部と、実施例 1 で得られたポリエチレン（密度 0.887 g/cm^3 ）20 重量部からなる樹脂組成物を用いて、インフレーション成形によりブロー比 2.7 で成形しフィルムを作製した。

フィルム成形性は良好であった。

産業上の利用可能性

本発明のポリエチレンは、エチレンモノマーのみから誘導され、ポリマー主鎖中に四級炭素を含まず、通常の HDPE, L-LDPE, LDPE とは異なるものであって、熔融流動の活性化エネルギーの制御が可能であり、加工特性に優れる上、主にポリエチレン単体で密度、融点、結晶性などの物性をコントロールすることが可能であるなどの特徴を有している。また、上記ポリエチレンを水添処理したものは、上記特性を有するとともに、熱安定性に優れている。

さらに、本発明のポリエチレンの製造方法によると、熔融流動の活性化エネルギーや、ハギンス定数と極限粘度との関係が制御され、非ニュートン性が改良された加工特性に優れるポリエチレンを効率よく製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー主鎖に四級炭素が存在しないこと、②溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③デカリン溶媒中、温度 135°C で測定したポリマー濃度と還元粘度の関係より決定されるハギンス定数 (k) と極限粘度 $[\eta]$ とが、式

$$k \geq 0.2 + 0.0743 \times [\eta]$$

の関係を満たすことを特徴とするポリエチレン。

2. 密度 (D) が $0.86 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、かつ示差走査熱量計 (DSC) によって観測した結晶化エンタルピー (ΔH) と融点 (T_m) とが、式

$$0 \leq \Delta H \leq 250$$

及び

$$0.02 \times \Delta H + 116 < T_m < 0.02 \times \Delta H + 126$$

の関係を満たす範囲に存在する請求項1記載のポリエチレン。

3. エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー主鎖に四級炭素が存在しないこと、②溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③プロトン核磁気共鳴スペクトル法 ($^1\text{H-NMR}$) によって得られる $0.8 \sim 1.0 \text{ ppm}$ 領域のメチル基と $1.2 \sim 1.4 \text{ ppm}$ 領域のメチレン基とのモル比 $[\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$ が $0.005 \sim 0.1$ の範囲にあり、かつ示差走査熱量計 (DSC) によって観測した融点 (T_m) と $[\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$ とが、式

$$T_m \geq 131 - 1340 [\text{CH}_3 / \text{CH}_2]$$

の関係を満たすことを特徴とするポリエチレン。

4. エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー

主鎖に四級炭素が存在しないこと、②溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 (M_w) とダイスウェル比 (DR) との関係が、式

$$DR > 0.5 + 0.125 \times \log M_w$$

を満足することを特徴とするポリエチレン。

5. エチレンモノマーから誘導される重合体において、①ポリマー主鎖に四級炭素が存在しないこと、②溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $8 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ であること、及び③損失弾性率測定において、 $0 \sim -100^\circ\text{C}$ に β 分散ピークを有することを特徴とするポリエチレン。

6. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 (M_w) が $5,000 \sim 2,000,000$ である請求項1～5のいずれかに記載のポリエチレン。

7. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 M_w/M_n が $1.5 \sim 70$ である請求項1～6のいずれかに記載のポリエチレン。

8. 樹脂密度が $0.85 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ である請求項1～7のいずれかに記載のポリエチレン。

9. 請求項1～8のいずれかに記載のポリエチレンを水素化処理してなるポリエチレン。

10. 請求項1～9のいずれかに記載のポリエチレンを含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

11. (a) モノマー仕込組成 [オクテン-1 / (エチレン+オク

テンー 1) モル比 $[M]$) と、生成共重合体の結晶化エンタルピー (ΔH) と融点 (T_m) との積の関係が、式

$$0 \leq \Delta H \cdot T_m \leq 27,000 - 21,600 [M]^{0.56}$$

を満足する遷移金属化合物 (ただし、該 (a) 成分とアルミノキサンを用いた重合条件で) と、(b) エチレンの単独重合において、末端ビニル基を形成する遷移金属化合物 (ただし、該 (b) 成分とアルミノキサンを用いた重合条件で) と、(c) 上記 (a) 成分及び (b) 成分又はそれらの派生物からイオン性の錯体を形成しうる化合物とから構成される触媒 (ただし、上記 (a) 成分及び (b) 成分の遷移金属化合物は、周期律表第 3 族～10 族に属する金属又はランタノイド系列の金属を含む化合物を示す。) の存在下、エチレンの単独重合を行うことを特徴とするポリエチレンの製造方法。

12. (b) 成分と (c) 成分とから構成される触媒の存在下、エチレンの単独重合を実施し、実質上重合体を生成したのち、(a) 触媒成分を加えて重合を行う請求項 11 記載のポリエチレンの製造方法。

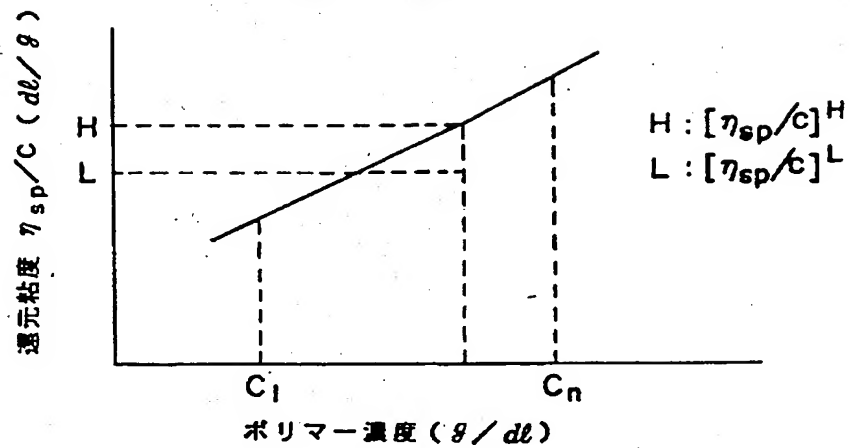
13. (a) 成分及び (b) 成分の遷移金属化合物がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、バナジウム及びランタノイド系列の中から選ばれた金属を含む化合物一種以上のものである請求項 11 又は 12 記載のポリエチレンの製造方法。

14. ポリエチレンが、デカリン溶媒中、温度 135℃ で測定したハギンス定数 (k) と極限粘度 $[\eta]$ とが、式

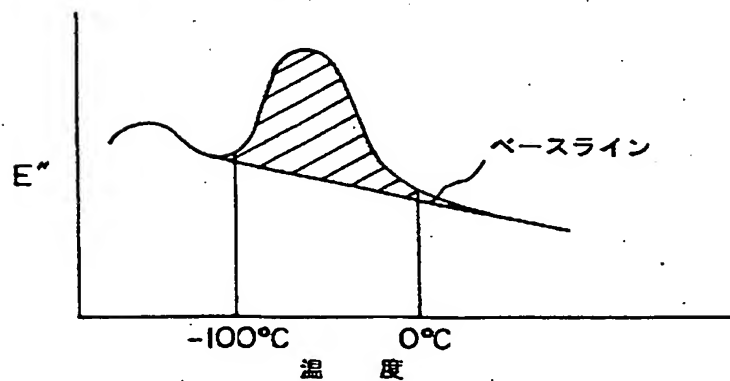
$$k \geq 0.2 + 0.0743 \times [\eta]$$

の関係を満たすものである請求項 11、12 又は 13 記載のポリエチレンの製造方法。

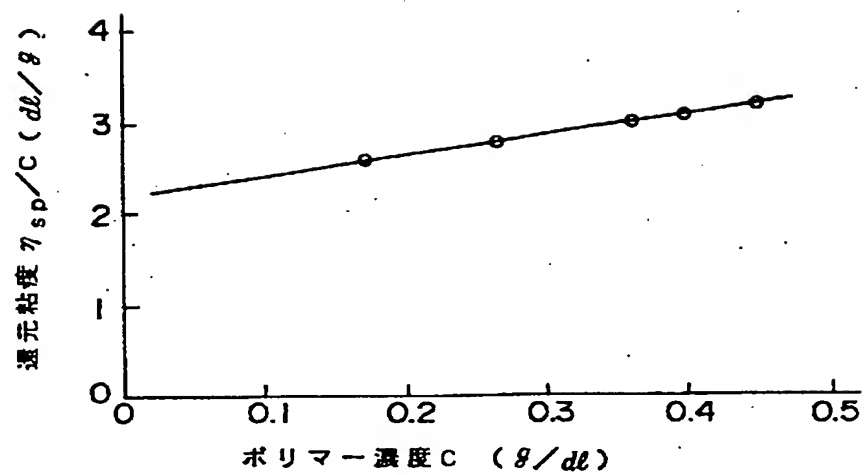
第 1 図



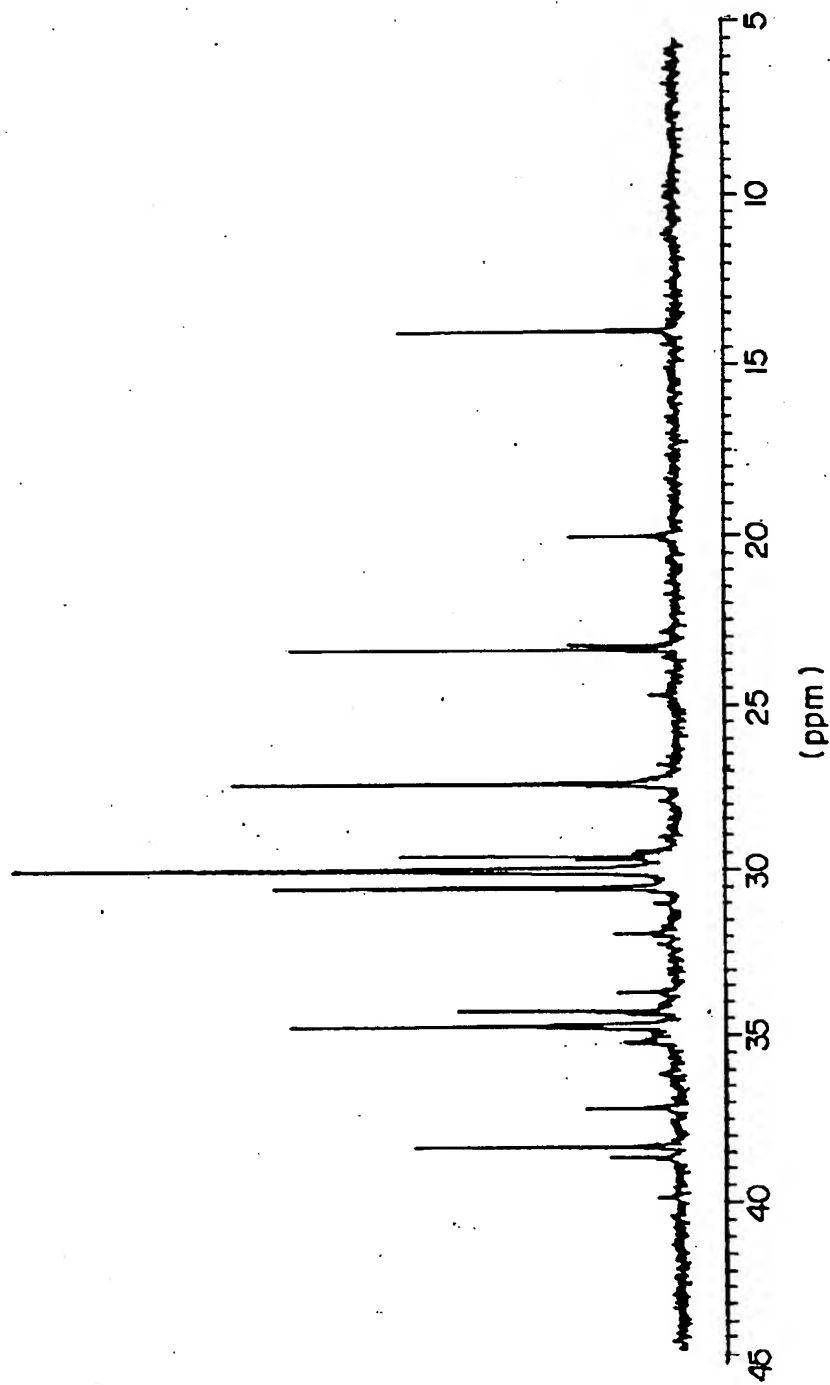
第 2 図



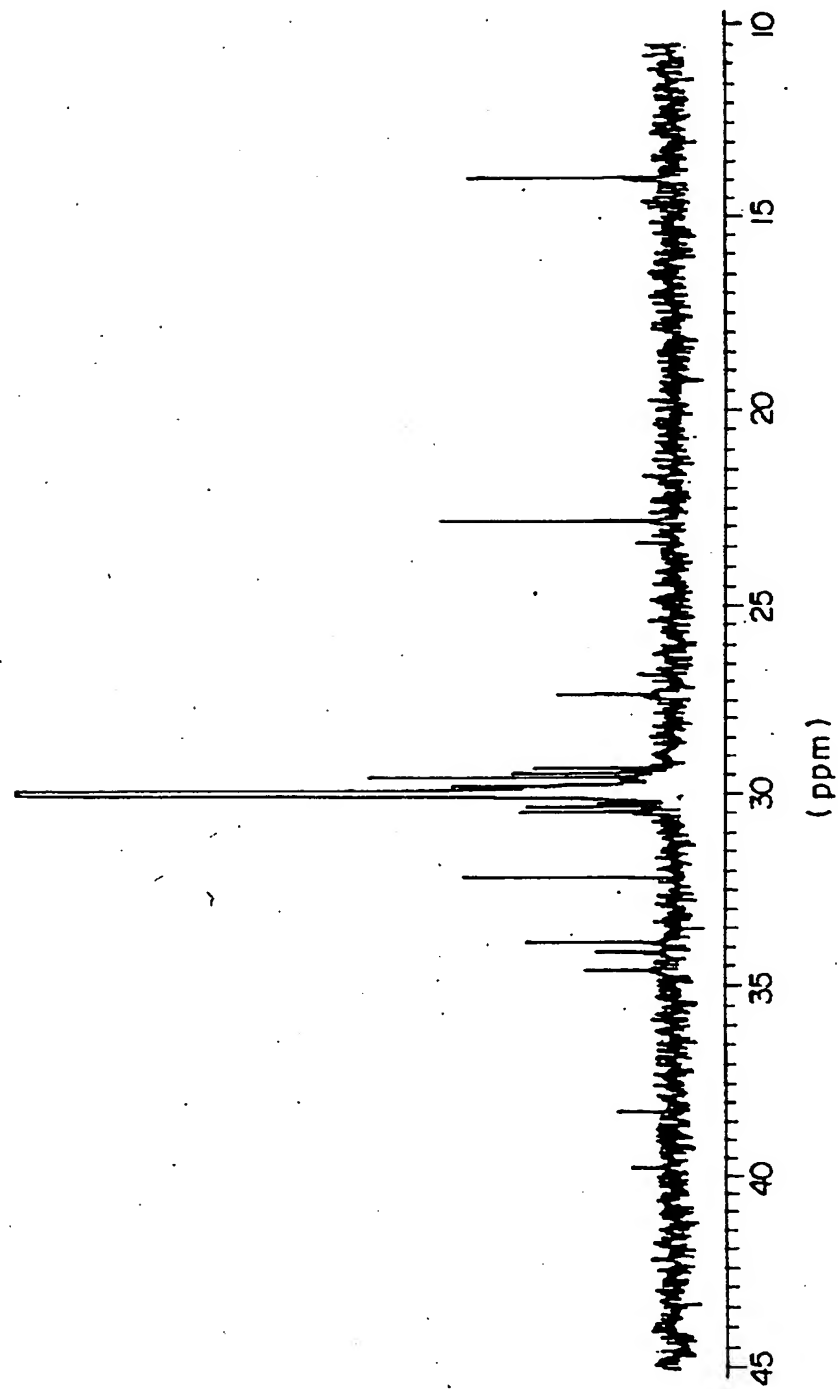
第 3 図



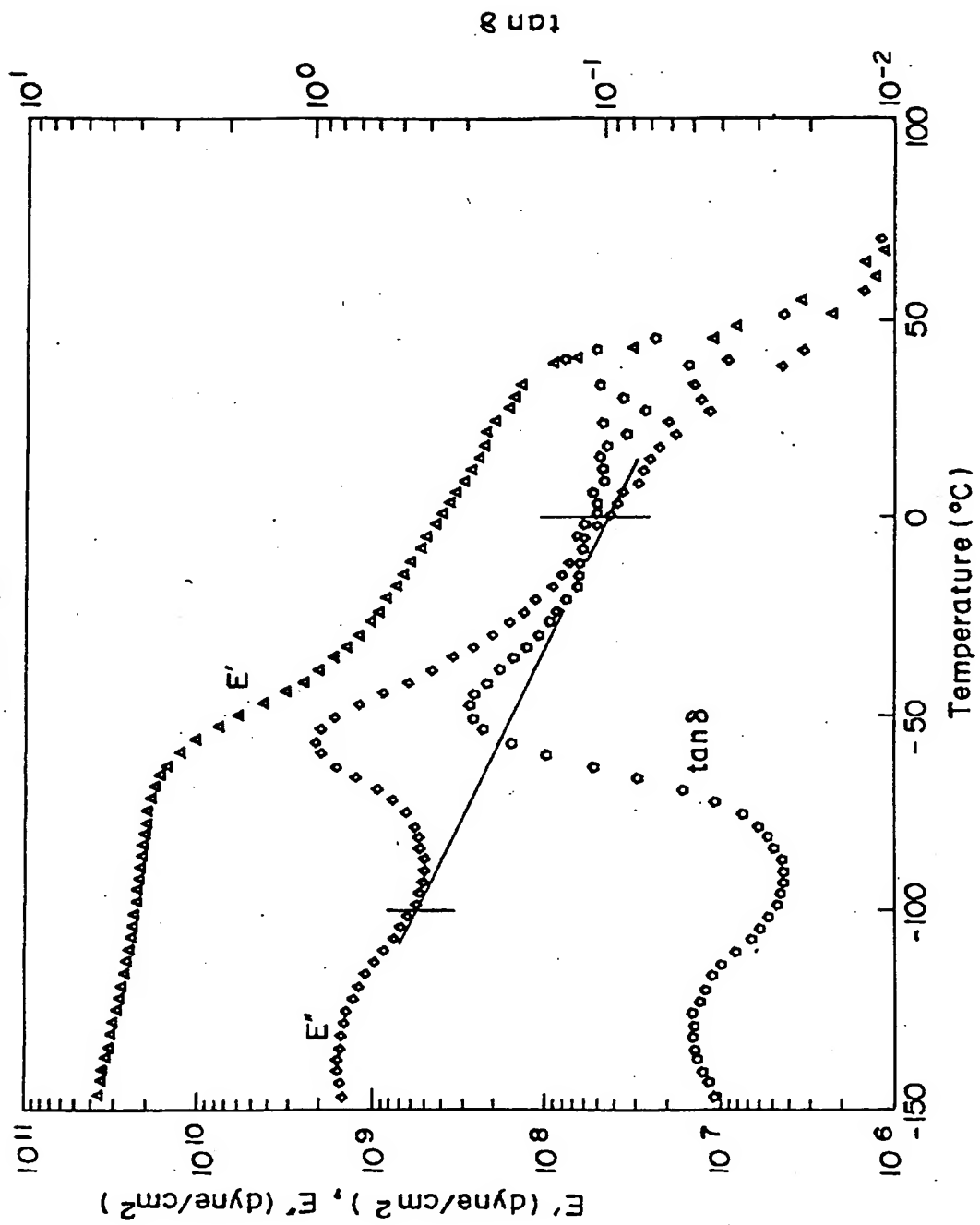
第 4 図



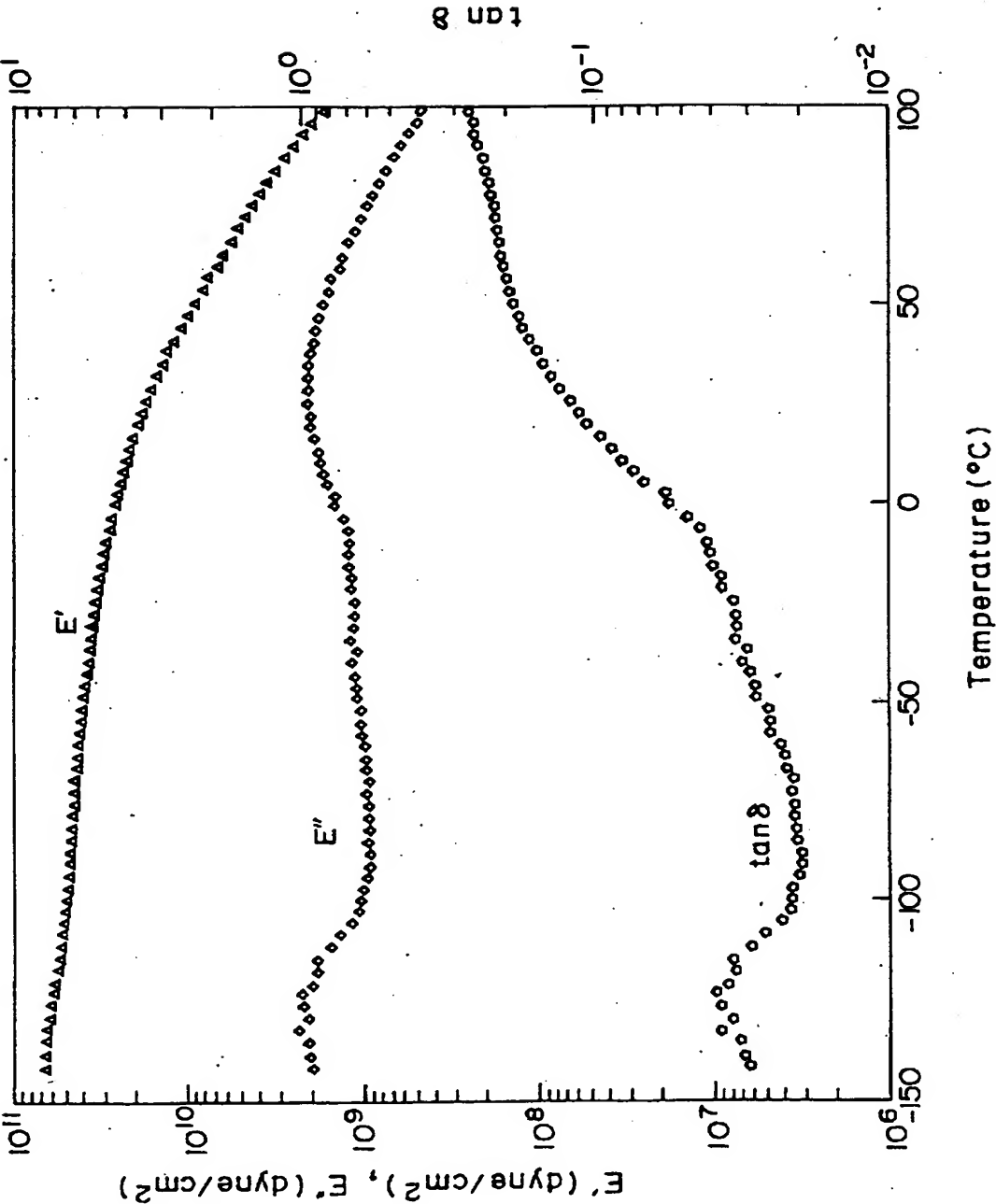
第 5 図



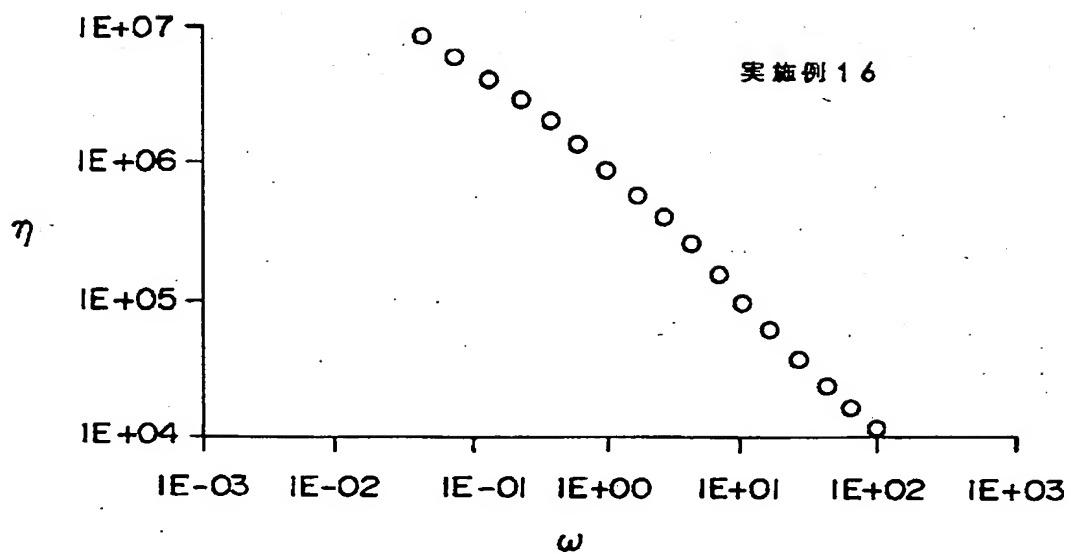
第 6 図



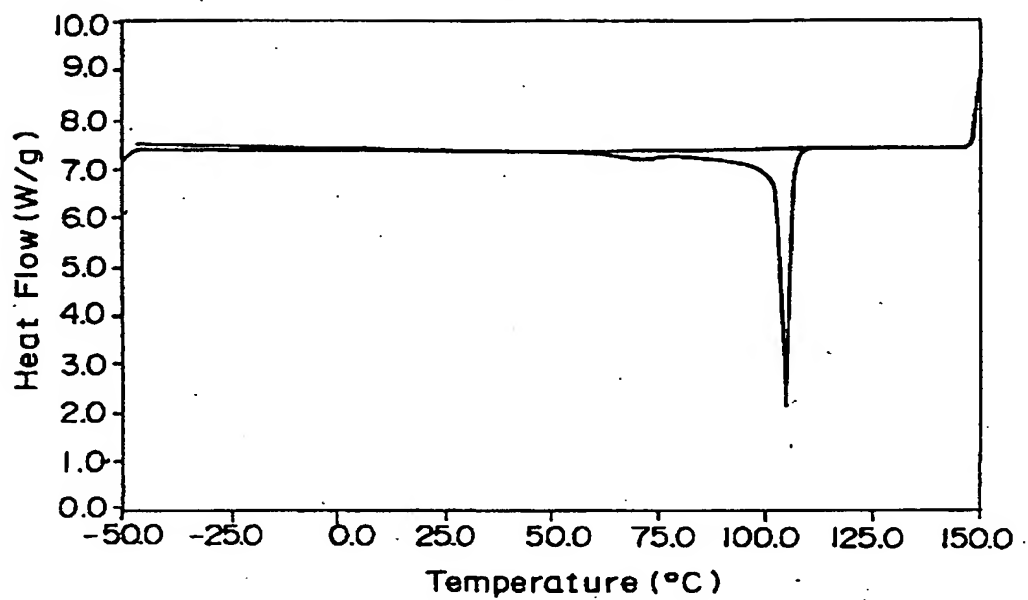
第 7 図



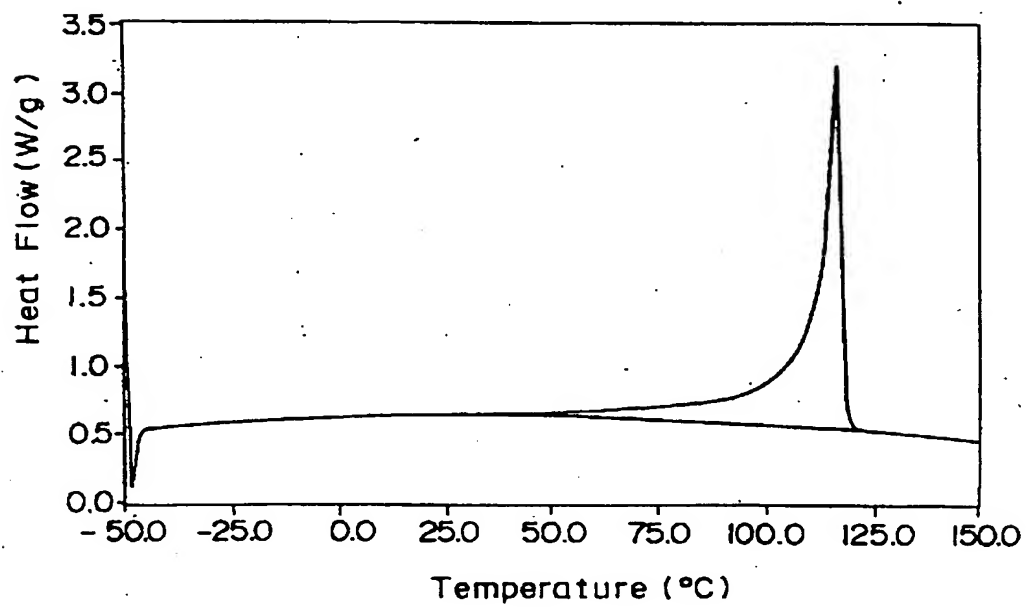
第 8 図



第 9 図



第 10 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C08F110/02, C08F4/62, C08F8/04, C08L23/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14, C08F4/52, 4/60-4/70, C08F8/04, C08L23/00-23/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 3-163088 (The Dow Chemical Co.), July 15, 1991 (15. 07. 91), Claim, example 3, page 23, example 78, page 31, example 80, pages 32 to 33 & EP, A2, 416815	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 19, 1994 (19. 04. 94)

Date of mailing of the international search report

May 17, 1994 (17. 05. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F110/02, C08F4/62, C08F8/04,
C08L23/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14,
C08F4/52, 4/60-4/70, C08F8/04, C08L23/00-23/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 3-163088 (ザ ダウ ケミカル カンパニー), 15. 7月. 1991 (15. 07. 91). 特許請求の範囲, 第23ページ, 実施例3, 第31ページ, 実施例78, 第32-33ページ, 実施例80 & EP, A2, 416815	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 94

国際調査報告の発送日

17. 05. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高 原 慎 太 郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3458



4 J 9 0 5 3